
Obtenció de matrius poroses d'àcid polilàctic (P_{DLLA}) mitjançant fluids comprimits per a ús en regeneració tissular

Marc Parera Folleco

Direcció: N. Ventosa i M. D. Baró

21 de Juny de 2010

Enginyeria de Materials UAB

Resum

En aquest treball es pretén obtenir material porós de P_{DL}LA, amb ús potencial com a bastida en enginyeria tissular, mitjançant l'ús de freó R-134a com a fluid escumant. Per aquest motiu, s'ha realitzat un estudi on es valoren diferents variables com la temperatura de procés, la pressió de treball i l'ús de N₂ en la despressurització que poden modificar la microestructura final de la bastida.

Abstract

The aim of this project is to obtain P_{DL}LA porous material. To use it as a scaffold in tissular engineering, through R-134a Freon as foaming gas. For this reason, many operational parameters like process temperature, working pressure and the use of N₂ in depressurization have been studied to evaluate the influence of each one in the final microstructure of scaffolds.

Contingut

Resum	3
Abstract	3
1. INTRODUCCIÓ	6
1.1. Polímers biodegradables per la preparació de materials porosos per a enginyeria tissular.	8
1.2. Tècniques usals per processar polímers porosos	9
1.3. Tècniques amb fluids comprimits.....	11
1.3.1. Freó R-134a com a fluid comprimit	14
2. ANTECEDENTS- Processat de PLGA 50:50 porós amb R-134a.....	16
3. OBJECTIU.....	18
4. MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES.....	19
4.1. MATERIALS.....	19
4.2. EQUIPS I MÈTODES	19
4.2.1. Pretractament PLA	19
4.2.2. Equip i procediment per a la realització de les anàlisis de fases “PLA/fluid comprimit”.....	20
4.2.3. Equip i procediment per a la preparació de polímers porosos amb freó comprimit	22
4.3. Caracteritzacions. Tècniques utilitzades.....	25
4.3.1. Morfologia mitjançant microscòpia electrònica d'escombrat.....	25
4.3.2. Morfologia mitjançant microscòpia òptica	25
4.3.3. Anàlisi tèrmic Termogravimetria TGA	25
4.3.4. Anàlisi tèrmic mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat DSC.	26
4.3.5. Densitat real mitjançant picnometria He (ρ_{mostra})	26
4.3.6. Distribució de la mida de porus mitjançant porosimetria Hg.....	28
4.3.7. Procediment per al càlcul de la porositat	29
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	30
5.1. Caracterització dels materials de partida: Comportament tèrmic i morfologia.	30
5.1.1. Caracterització del PLA de partida.....	30
5.1.2. Caracterització de les mostres de PLA pretractades en placa calefactora.....	33
5.1.3. Caracterització de les mostres de PLA pretractades tèrmicament en estufa calefactora (forn).....	37

5.1.4.	Observació per SEM de la morfologia microscòpica del PLA inicial i pretractat	39
5.2.	Anàlisi de fases “polímer/fluid comprimit”. Variació de la temperatura de procés.	42
5.3.	Preparació de PLA porós amb freó comprimit.	45
5.3.1.	Preparació de PLA porós a partir de mostres pretractades en placa calefactora. Influència de la temperatura de procés, T_w , en la microestructura del polímer.	46
5.3.2.	Preparació de PLA poros partint de mostres pretractades en forn. Efecte de la temperatura de pretractament.	56
5.3.3.	Preparació de PLA porós partint de mostres pretractades en forn. Influència de la temperatura de processat T_w .	62
5.3.4.	Preparació de PLA porós. Utilització de nitrogen per a desplaçar el freó.	67
6.	Impacte ambiental del processat de les pastilles de PLA per obtenir material porós	70
7.	Cost econòmic del projecte.	72
7.1.	Hores de Dedicació per l'elaboració de l'estudi	72
7.2.	Hores Dedicades a l'Edició de l'Estudi	72
7.3.	Activitats realitzades.	72
7.4.	Cost unitari materials i experiments.	73
7.5.	Preu Hora de Dedicació a l'Elaboració de l'Estudi	73
7.6.	Preus Unitaris dels Elements Necessaris per a l'Edició de l'Estudi.	73
7.7.	Preu unitari materials i experiments.	74
7.8.	Cost Dedicació per l'Elaboració de l'Estudi.	74
7.9.	Preus Elements Necessaris per a l'Edició de l'Estudi	74
7.10.	Preu unitari materials i experiments.	75
7.11.	Pressupost Global	75
8.	CONCLUSIONS	76
9.	TREBALL FUTUR.	78
10.	AGRAÏMENTS	79
11.	BIBLIOGRAFIA	80

1. INTRODUCCIÓ

L'enginyeria tissular, és una branca de la bioenginyeria que combina l'enginyeria de materials, bioquímica i fisiologia, per a millorar o substituir funcions biològiques; per exemple es pot utilitzar per la reconstrucció de teixits afectats (os, teixits oculars, teixits tous,...).

La premissa bàsica de l'enginyeria tissular és que els elements biològics, com cèl·lules, gens i/o proteïnes, són introduïts via un material degradable, anomenat bastida (scaffold), per regenerar el teixit. Aquest concepte va ser elucidat per primera vegada per Robert Langer, Joseph Vacanty, Linda Griffith, i els seus col.laboradors.¹

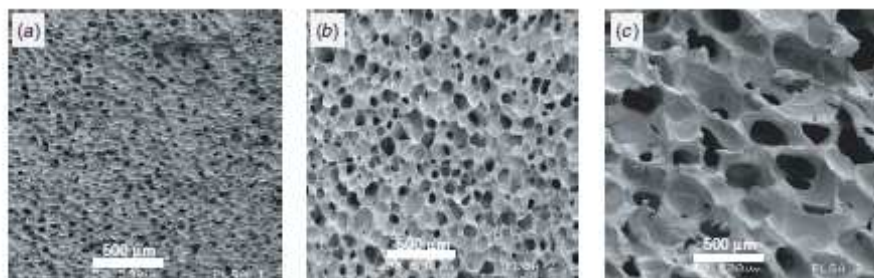


Figura 1.1 Imatges de diferents bastides poroses de PLGA.²

En aquest camp, l'ús de materials porosos de diferents naturalesa implantats com a bastida per el creixement cel·lular i la conseqüent regeneració del teixit danyat està sent àmpliament estudiat.³

Aquest tipus de materials presenten nombrosos avantatges davant de materials de pròtesis metàl·liques com poden ser els aliatges de titani, ja que a més a més de complir una missió estrictament funcional de treball mecànic tenen bioactivitat, és a dir fan de promotor del creixement cel·lular permeten que el material sigui integrat i/o reabsorbit per l'organisme de manera que amb el temps es torni al teixit natural. D'aquesta manera s'estalvien problemes de rebuig i intervencions quirúrgiques de extracció o canvi de la pròtesis.

Els materials porosos utilitzats per al creixement cel·lular poden ser de naturalesa ceràmica, polimèrica o bé combinació de les dues anteriors.

- Els materials ceràmics estan encapçalats per la hidroxiapatita, un compost que és el principal component del os i que també es troba en la dentina i l'esmal dental. La biocompatibilitat de la hidroxiapatita sintètica està avalada no només per la seva composició sinó pels resultats obtinguts en la seva implantació in vivo, els quals han demostrat absència de toxicitat local o sistèmica, no provocant inflamació o resposta immunitària.
- Els materials polimèrics, utilitzats com a bastida pel creixement cel·lular, basen la seva funció en que són biodegradables i per tant és possible regular la seva velocitat de degradació durant la regeneració del teixit i permeten ser reabsorbits. Aquest tipus de materials també poden ser utilitzats per dosificar fàrmacs.



Figura 1.2 Imatge de microtomografia d'un material poròs.

Les principals característiques que es requereixen en un material per al suport cel·lular són:

- No pot ser tòxic, ja que d'altra manera evidentment no hi podria haver creixement cel·lular.
- Han de ser biodegradables, tenint en compte que en la seva degradació no es poden formar subproductes que puguin ser tòxics.
- Ha de ser biomimètic per evitar respostes immunològiques del organisme.
- Porositat del 90%, és un factor clau ja que ha de permetre la vida en el seu interior i per tant ha de poder permetre l'intercanvi de nutrients i residus cel·lulars a través seu.⁴ Cal destacar que els porus han d'estar interconnectats.
- Diàmetre de porus de 100µm, distribució de la mida porus ample. Els porus han de ser de mida suficient per poder encabir una cèl·lula però alhora prou petit per fer de recolzament i tenir bones propietats mecàniques⁴
- Les propietats mecàniques han de ser les adequades per poder fer la funció de regeneració.
- Velocitat de degradació adequada.

1.1. Polímers biodegradables per la preparació de materials porosos per a enginyeria tissular.

Els materials polimèrics utilitzats com a bastides poden ser naturals incloent polisacàrids (alginat, xitosan, àcid hialurònic) o polímers sintètics, produïts sota condicions controlades, que exhibeixen comportaments mecànics reproduïbles i previsibles.⁴

Dins de les diferents classes de polímers biodegradables utilitzats en el camp de alliberació controlada de fàrmacs, els polièsters alifàtics termoplàstics como l'àcid polilàctic (PLA) , l'àcid poliglicòlic (PGA) i el copolímer d'ambdós, àcid polilàctic-co-glicòlic (PLGA), i també la poli (ε-caprolactona) (PCL), han generat un gran interès degut a les seves excel·lents propietats de biocompatibilitat , biodegradabilitat i propietats mecàniques.⁵

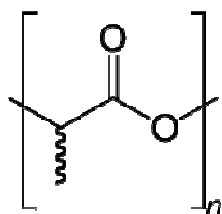


Figura 1.3 Estructura PLA

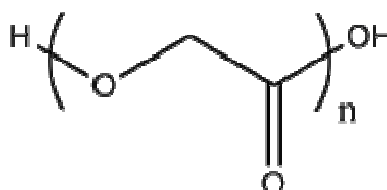


Figura 1.4 Estructura PGA

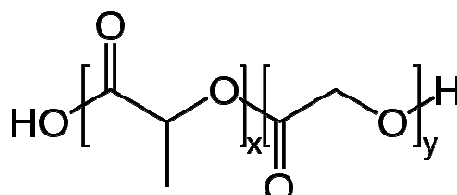


Figura 1.5 Estructura PLGA

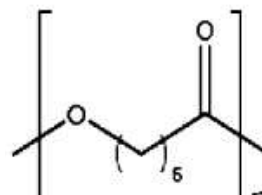


Figura 1.6 Estructura PCL

El PLA , existeix en tres formes, L-PLA (PLLA), D-PLA(PDLA) i una barreja d'ambdós que és, el D, L-PLA (PDLLA). Les propietats químiques d'aquests polímers permeten la seva degradació hidrolítica a través d'un procés de de-esterificació, un cop degradat el PLA dona com a residu àcid làctic. L'àcid làctic és una substància fabricada naturalment per l'organisme i per tan eliminada fàcilment per aquest.⁴

Un dels paràmetres més importants és conèixer la velocitat de degradació del material per poder confirmar que serà estable el temps necessari per a complir la seva funció de bastida.

Alguns dels factors que afecten a la cinètica de degradació són, la composició química i la seva estructura, l'historial de processat, la massa molar, la polidispersitat, les condicions ambientals, les sol·licitacions mecàniques, la seva cristallinitat, la presència de monòmers originals i el seu caràcter hidrofílic.⁴

Tots els polímers usats per a la fabricació de bastides han d'estar aprovats per la FDA "Food and Drug Administration" pel seu ús en aplicacions de rang mèdic.

1.2. Tècniques usuals per processar polímers porosos

La fabricació de polímers porosos es fa per moltes tècniques diferents les quals presenten diferències rellevants alhora de fer el processat i també en el producte final obtingut. A continuació es detallen les tècniques més esteses per tal de poder realitzar una comparació dels avantatges i inconvenients de cada una.

- **Emmotllament per solvent (Solvent Casting)**

En aquest mètode el producte final s'obté per l'emmotllament del polímer dissolt, del qual posteriorment s'evapora el dissolvent donant lloc al sòlid. Normalment es barreja el polímer amb sals (Salt leaching) de manera que després de tenir el sòlid s'elimina la sal i queda un material porós.

S'obtenen superfícies planes i tubs. El producte obtingut es fa servir per dosificació de fàrmacs i proteïnes com també per regeneració òssia i vascular.

- **Separació de fases (Phase separation)**

En aquest mètode el material porós s'obté per un canvi de fase degut a un gradient de temperatura. El polímer i la fase dissolvent queden separats de manera que es pot extreure el polímer. La porositat es regula segons el contingut de dissolvent.

- **Congelat-assecat (Freeze drying)**

Mètode basat en el refredament d'una emulsió de polímer, dissolvent i aigua. En congelar-se l'emulsió s'obté un sòlid amb la mateixa morfologia que l'emulsió. Per obtenir el producte final només caldrà assecat.

- **Polimerització**

L'objectiu del mètode és crear el material porós durant la polimerització del polímer. Per aconseguir-ho s'han d'afegir dissolvents i catalitzadors que afectaran la biocompatibilitat.

- **Escumat amb gas (Gas foaming)**

El polímer és sotmès a un gas escumador a pressió de manera que quan es produeix una caiguda de pressió ràpida el gas nuclea i s'expandeix en bombolles ja que es troba en condicions inestables de manera que s'obté un material porós. En aquest mètode no estan implicades altes temperatures o dissolvents durant el processat. S'utilitza aquesta tècnica per crear bastides per a fàrmacs i per a la regeneració de teixits vasculars.

- **Moldeig per compressió (Compression Molding)**

El material és escalfat en un motlle en el que se li aplica pressió mentre el material cura per evitar que es produeixin defectes. Això permet obtenir formes complicades amb un procés senzill i combinació amb altres protocols. Les bastides obtingudes per aquest mètode s'utilitzen per la regeneració òssia.

- **Sinteritzat**

Partint del material en pols s'aplica calor per forçar l'adhesió de les partícules entre sí, tal i com es dona en els processos d'obtenció dels materials ceràmics.

- **Dissolució de sal (Salt leaching)**

En aquest mètode s'introdueix una sal dins el polímer, de manera que en dissoldre-la l'espai que ocupava es converteix en porus. Normalment s'utilitza sal comuna o sucrosa degut a les seves propietats solubles, biocompatibles i el seu baix cost. És una tècnica fàcilment combinable amb d'altres tècniques. Sent un procés barat i de qualitat.

Taula 1.1 Comparació dels diferents mètodes de processat

Metode	Utilització de dissolvents orgànics	Compatibilitat amb altres processos	Compatibilitat amb proteïnes gens i farmacs	Cost	Avantatges	Inconvenients
Emmotllament per solvent	SI	NO	NO	Barat	Fàcil	porus no controlats
Separació de fase	SI	NO	possible	Barat		pocs polímers porus no controlats
Congelat-assecat	NO	SI	NO	Barat	Fàcil i combinable	
Dissolució de sal	NO	SI	Possible	Cost	Fàcil i combinable	
Escumat amb gas	NO	NO	SI	Mitjanament car	Escalat de la producció control del producte	Equips limitats alguns polímers
Moldeig per compressió	SI	SI	NO	Mitjanament car	Escalat de la producció	Equipament
Polimetrització	SI	NO	NO	barat		Poca producció limitació de polímers
Sinteritzat	SI	NO	NO	Mitjanament car	Escalat industrial	Equipament No apte per polímers

Com es pot veure en la Taula 6.1 l'únic mètode compatible amb fàrmacs, proteïnes i gens durant el processat és l'escumat amb gas per tant, les tècniques amb fluids comprimits.

També es pot veure que les tècniques més assequibles econòmicament impliquen l'ús de dissolvents orgànics. Fet que presenta problemes de toxicitat sinó s'aconsegueix eliminar en la seva pràctica totalitat.

Un altre punt a tenir en compte és que en tècniques en què és necessari fases d'evaporació es fa molt difícil el control adequat del processat.

Existeixen tècniques de fabricació diferents a les esmentades anteriorment. S'utilitzen per tal d'aconseguir un producte més específic i personalitzat. Es basen en processos de ràpid prototyping i sòlid free-form. Aquestes tècniques permeten fer bastides amb les dades mèdiques obtingudes per tomografia computeritzada o ressonància magnètica.

1.3. Tècniques amb fluids comprimits

Durant els últims anys, els fluids comprimits (FCs) estan despertant un creixent interès, tant en ciència bàsica com aplicada, com a dissolvents alternatius als utilitzats en processos de síntesi i preparació de materials moleculars.

Les tecnologies que utilitzen fluids comprimits (FCs) com a medi dissolvent, són processos senzills d'una sola etapa, que permeten l'obtenció de materials nanoestructurats, de manera reproducible, eficient i respectuosa amb el medi ambient. Aquests processos han mostrat una gran efectivitat en la preparació directa de materials microestructurats i nanoestructurats amb mida i morfologia controlades. Suposen una alternativa prometedora als mètodes convencionals de preparació.

El CO_2 és el fluid comprimit més investigat i utilitzat fins el moment per la substitució de l'aigua i els dissolvents orgànics en diferents aplicacions. Això es degut a que presenta característiques molt avantatjoses, no només des de el punt de vista econòmic, sinó també medi ambiental. El CO_2 és considerat un dissolvent verd, ja que no és tòxic per a les persones ni nociu per el medi ambient, no és inflamable i es recicla amb facilitat. El fet que es tracti d'un compost barat i de fàcil obtenció, contribueixen a que els processos amb CO_2 comprimit posseeixin un gran potencial econòmic a nivell industrial. Per altre banda, la separació del CO_2 del material format es dona de manera fàcil durant la descompressió.

Un fluid comprimit o gas dens, és un fluid que es troba a prop o per sobre de la seva temperatura i pressió crítica, i que en condicions normals és un gas. Els processos d'escumat amb fluids comprimits, en estat crític o supercrític són processos que poden ser governats per canvis en la pressió, a més a més de per temperatura. Durant les dues ultimes dècades s'han desenvolupat diferents tecnologia de processat de materials a alta pressió basats en la utilització de fluids comprimits, essent el diòxid de carboni el fluid més utilitzat. El diòxid de carboni, està considerat com a dissolvent verd, ja que és abundant, no és tòxic ni inflamable, és barat i pot ser reutilitzat.

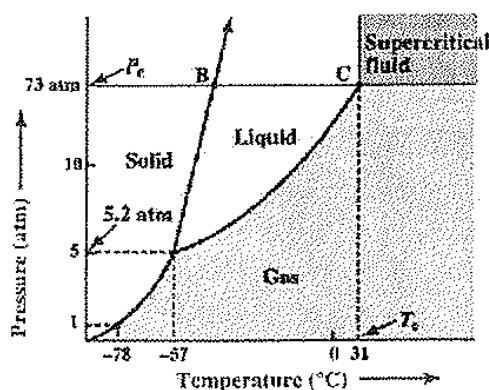
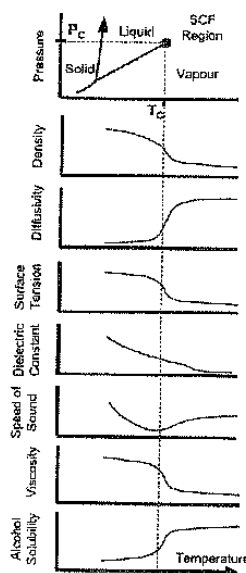


Figura 1.7 Diagrama de fases del CO_2 .⁶

La temperatura crítica del CO_2 és de 31°C i la seva pressió crítica es de $7,3\text{MPa}$. En la regió supercrítica, o a prop de la condicions supercrítiques, les propietats dels fluids són intermèdies entre les del gas i les el líquid.



Un fluid comprimit té una viscositat baixa i una difusivitat alta (com en estat gasós), però la seva densitat és més propera a la densitat del líquid, permetent en alguns casos, fenòmens de solvatació. Un gas té una alta compressibilitat i la seva densitat canvia dràsticament amb la temperatura i la pressió. A la Figura 1.8 es mostren les tendències en les propietats físiques d'un gas dens amb la temperatura.

Figura 1.8 Diagrama de fases i tendències associades en les propietats físiques d'un gas dens (pressió reduïda =1,1).⁷

El CO_2 té una acció plastificant en el polímer ja que la seva presència provoca una disminució de la T_g del polímer.



Figura 1.9 Seqüència d'imatge on es mostra l'efecte plastificant del CO_2 en augmentar la pressió (esquerra a dreta).⁸

Els polímers escumats es formen quan el polímer, plastificat per saturació amb un fluid supercrític a alta pressió, és despressuritzat a temperatura constant. En alliberar la pressió el gas que està a l'interior del polímer nuclea i creix dins del polímer. A mesura que el fluid abandona l'estructura polimèrica la temperatura de transició vítria torna a pujar de manera que quan la temperatura de transició vítria supera la temperatura en la qual es produeix la despressurització la morfologia porosa queda fixada.⁸

Tot i així una capa no porosa es forma a la superfície de les bastides, fent-les inapropiades per el ingrés cel·lular i presentant una barrera als nutrients cel·lulars i els residus metabòlics. Aquesta pell superficial es forma per la ràpida difusió del CO_2 de la superfície de la bastida quan la pressió és rebaixada.⁸

En l'àmbit industrial, el motor del desenvolupament de tecnologies que utilitzen fluids comprimits, ha estat la necessitat, imposada per les noves legislacions internacionals. Així, com l'augment de la "Química Verda" (Green Chemistry) a començaments dels 90. L'interès per a les tecnologies amb fluids comprimits s'ha fet cada vegada més notòria, ja que els FCs, principalment el CO_2 i en menor nivell l' H_2O supercrítica, són considerats dissolvents molt més respectuosos amb el medi ambient que els derivats del petroli actualment utilitzats en les indústries químiques de tot el món. Per això no és d'estranyar, que en l'última dècada s'estiguin dedicant importants esforços per reemplaçar el dissolvents orgànics per fluids comprimits, en un gran nombre de processos químics, com poden ser la fabricació de productes químics, extracció, neteja en sec, processat de polímers, preparació de superfícies micro i nanoestructurades, reciclat i tractament de residus i recobriment de partícules, entre d'altres.⁹

1.3.1. Freó R-134a com a fluid comprimit

El CO_2 és el gas dens més extensament estudiat per a micro i nanoestructurar materials. Però també existeixen altres gasos que en condicions super o quasi crítiques permeten processar materials en forma de micro i nanopartícules.¹⁰

Els freons són una família de gasos molt utilitzats com a refrigerants. Químicament són conjunts d'hidrocarburs polifluorohalogenats. Un dels freons més estudiats és el R-134a, que en nomenclatura IUPAC, és l' 1,1,1,2-tetrafluoroetà.

És un fluid no tòxic, no inflamable i una alternativa real al diòxid de carboni, tot i ser més car, ja que ofereix nombrosos avantatges degut a la seva menor pressió de líquid ($< 2\text{MPa}$, RT) en comparació al CO_2 .¹⁰

Pel que fa als riscos, cal dir que té un punt d'ignició relativament alt (250°C) i que per tant, no és un problema durant el processat. A més a més la concentració letal (LD_{50}) en rates és de 1500 g/m^3 , de manera que es considera no tòxic.

L'ús del gas R-134a, tal com ja s'ha dit abans, ofereix avantatges respecte al CO_2 principalment degut a una menor pressió de tractament del polímer. Això, a la pràctica, es converteix en un abaratiment dels equips necessaris per dur a terme l'escumat del polímer. Ja que no es necessiten equips preparats per a suportar les pressions

requerides pel CO_2 i s'eliminen bombes i etapes pre-escalfadores del sistema. A més del cost inicial, també el manteniment de la planta és molt més barat i al no estar implicades pressions tant elevades es redueixen els riscos associats al seu funcionament i al consum d'energia per pressuritzar la planta.

Pel que fa a la reutilització del freó, també és molt més senzilla que en el cas del diòxid de carboni, degut principalment a que no s'ha de comprimir tant, de manera que el seu reciclatge implica un menor consum d'energia.

D'altra banda s'ha comprovat que el R-134 no és un fluid dissolvent del polímer, cosa crítica en el procés d'escumat.

En la literatura no hi ha antecedents de la utilització del freó com a gas escumador per a la fabricació de bastides per al creixement cel·lular.

2. ANTECEDENTS- Processat de PLGA 50:50 porós amb R-134a.

Anteriorment a la realització d'aquest treball, en el departament de Nanociència Molecular i Materials Orgànics del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), es va observar el comportament de PLGA 50:50 en ésser processat amb freó R134a.

En un rang de pressió normalment entre 15 i 30 bars i a una temperatura compresa entre els 35 i 150°C el freó comprimit té una certa solubilitat en el polímer i difon pel seu interior. Això fa disminuir la temperatura de transició vítria, efecte també observat amb l'ús de CO₂, donant lloc a un fenomen de plastificació. En caure la pressió el fluid dissolt a l'interior del polímer, passa a estat gasos, començant a nuclear bombolles que s'expandeixen fins a trobar la sortida creant un material porós.

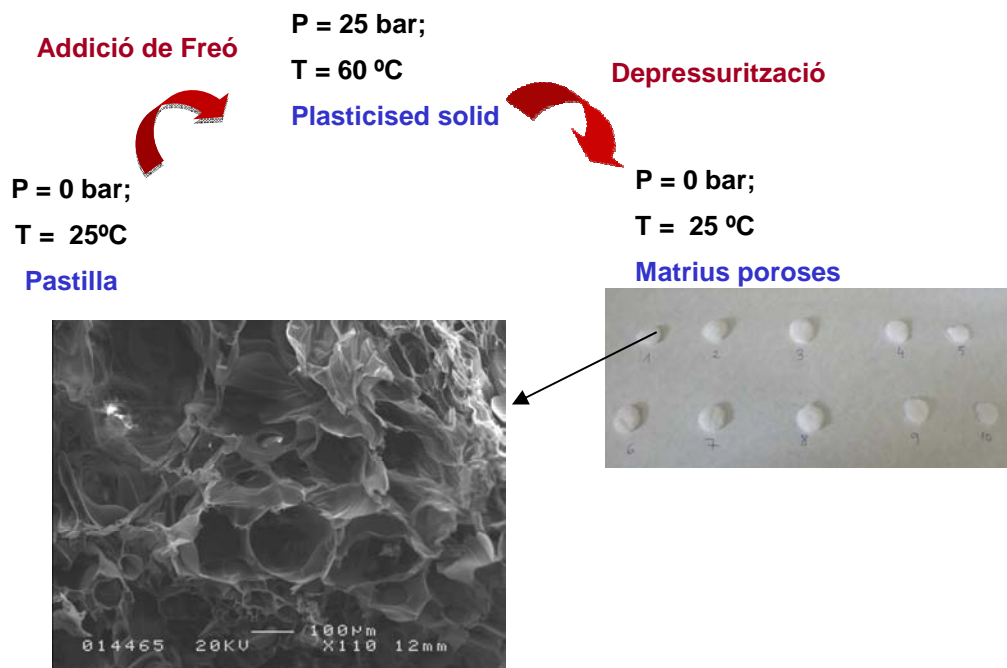


Figura 2.1 Esquema del processat de polímers porosos amb Freó R-134

Les característiques generals del PLGA 50:50 processat amb R-134a són les següents:

- Elevada porositat.
- Elevada reproduïbilitat.
- Elevada fragilitat.
- Distribució de mida de porus ampla. (Figura 2.2 i Figura 2.3)

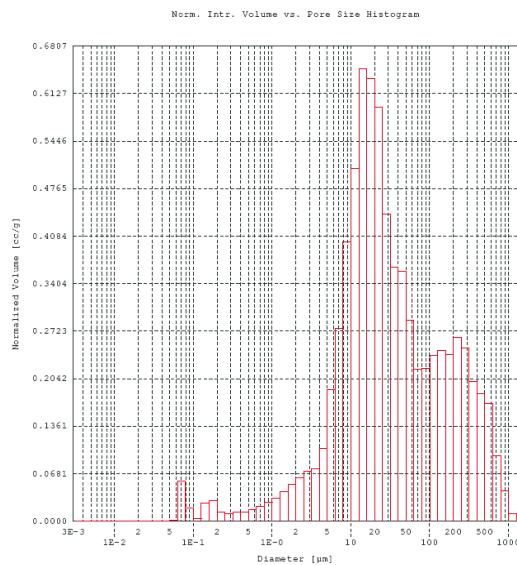


Figura 2.2 Porosimetria SKF 9-4.

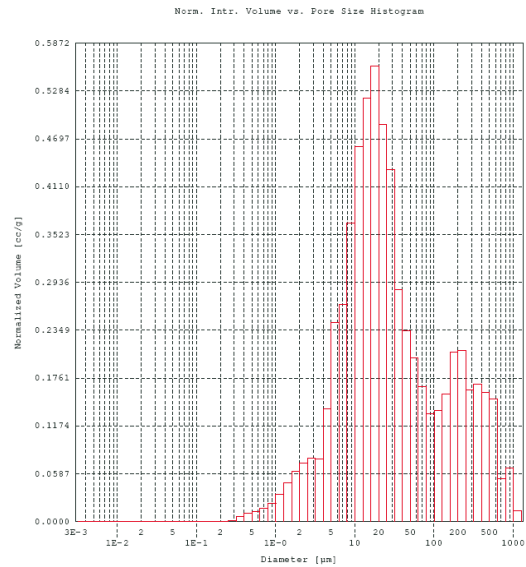


Figura 2.3 Porosimetria SKF 11-4.

Està ben establert que els paràmetres d'operació que determinen l'estructura del polímer porós final són els següents:

- Fase en la que es troba el freó (liquida o gasosa)
- Temperatura a la qual es fa el procés d'escumat.
- Forma inicial a la que s'introdueix el sòlid (pols o pastilla i el grau de compactació d'aquesta).
- Temps de difusió del freó en el polímer.
- Temps i perfil de despressurització.

3. OBJECTIU

L'objectiu d'aquest treball és obtenir material porós d'àcid polilàctic, denominació comercial Resomer PLA LR708, mitjançant l'ús de freó 1,1,1,2-tetrafluoroetà, R-134a, com a fluid escumant per primera vegada.

L'obtenció de materials porosos amb les característiques morfològiques i químiques adequades és indispensable per tal que el creixement cel·lular sigui òptim; i aconseguir un material adient per l'enginyeria tissular.

Com s'ha dit anteriorment l'ús de freó R-134a és una alternativa de processat que ofereix avantatges d'abaratiment dels costs i simplificació de l'equip i processos utilitzats, respecte al processat amb diòxid de carboni.

Per aquest motiu es realitzarà un estudi de la influència de diferents paràmetres d'operació sobre les característiques estructurals de PLA porós obtingut mitjançant freó R-134a comprimit.

En concret, en el marc del present treball, s'estudiarà l'efecte de les següents variables:

- Temperatura del processat.
- Pretractament del PLA abans de ser processat.
- Mode d'evacuació del freó.

4. MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

4.1. MATERIALS

L'àcid polilàctic P_{LD}LA, amb viscositat inherent 5,7-6,5 dl/g, RESOMER LR708 va ser adquirit a Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co., en bosses de 100 g i format "pellet".

El freó R134a, servit en bombona de 12,5 kg, que es va comprar a Carburos Metalicos-Air Products.

4.2. EQUIPS I MÈTODES

4.2.1. Pretractament PLA

A partir del polímer com a material en pellets s'han realitzat pastilles de 13 mm de diàmetre i 0,4 g de massa, de manera, que tenen un espessor d'aproximament 3 mm.

Les pastilles s'ha preparat per dos mètodes diferents:

- En placa calefactora.
- En forn durant 15 minuts

Pretractament amb placa calefactora

El procediment de preparació de les pastilles és el següent:

- El material en forma de pellets conservat a 5°C es pesa en una balança de precisió (0,1mg) per aconseguir un pes final de la pastilla proper als 0,4g.
- S'escalfen a la placa calefactora fins a obtenir una textura més tova (menys viscosa) del PLA.
- El material calent s'introdueix en un motlle de 13mm de diàmetre.
- Mitjançant un èmbol i una premsa hidràulica (Perkin Elmer) de 10 tones, es comprimeix la pastilla a una pressió de 3 tones durant 20 segons.
- La pastilla s'extrau i es guarda a 5°C fins a la seva utilització.

Pretractament amb forn

El procediment de preparació de les pastilles és el següent:

- El material en forma de pellets conservat a 5°C es pesa en una balança de precisió (0,1mg) per aconseguir un pes final de la pastilla proper als 0,4g.
- S'estabilitza el forn a la temperatura desitjada.
- El PLA ja pesat s'introdueix en el forn, mantenint-lo en el seu interior durant 15 minuts per assegurar que tot el material assoleix la temperatura del forn.
- El material calent s'introdueix en un motlle de 13mm de diàmetre.
- Mitjançant un èmbol i una premsa hidràulica (Perkin Elmer) de 10 tones, es comprimeix la pastilla a una pressió de 3 tones durant 20 segons.
- La pastilla s'extrau i es guarda a 5°C fins a la seva utilització.

4.2.2. Equip i procediment per a la realització de les anàlisis de fases "PLA/fluid comprimit".

El comportament del PLA en ser processat a diferents condicions de Pressió (P_w) i temperatura (T_w) s'ha avaluat mitjançant un analitzador de fases de la marca "Supercritical fluid technologies INC" model *SFT phase monitor*.



Figura 4.1 Fotografia analitzador de fases.

Aquest instrument està format per una cel·la de volum variable gràcies a un èmbol de posició variable en el seu interior i un sistema de regulació de temperatura per resistència elèctrica governada amb controlador electrònic. La pressió màxima de treball és de 68,9 Mpa.

Per pressuritzar la cel·la s'ha utilitzat freó R-134a impulsat per una bomba *TELEDYNE ISCO model 260D* de xeringa accionada per vis sense fi amb la camisa refredada per circuit tancat de aigua amb etilenglicol 50% v/v a 10°C de temperatura que es recircula i és manté a la temperatura desitjada amb un Haake.

L'experiment es pot monitoritzar en temps real mitjançant una càmera enfocada a la mostra de manera que es poden realitzar vídeos del procés per estudiar el comportament de manera visual.

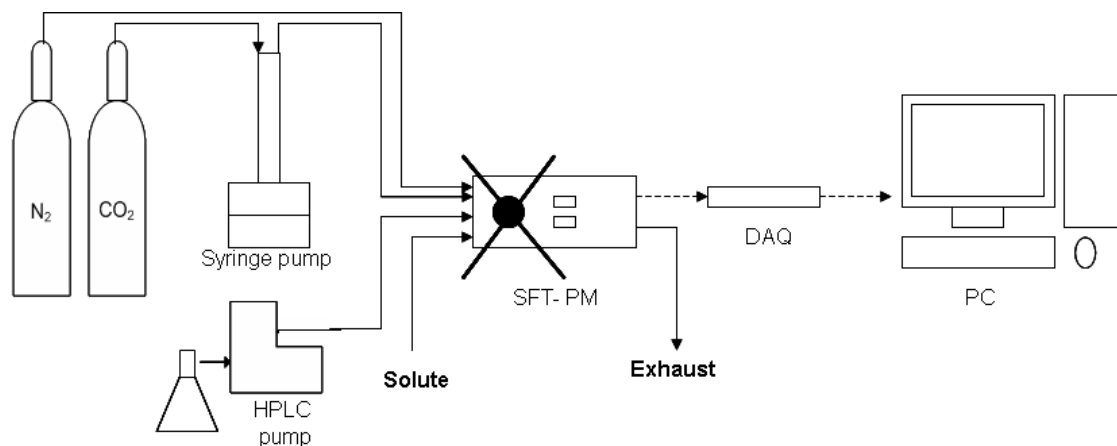


Figura 4.2 Esquema de funcionament del analitzador de fases

Procediment d'operació per a la realització dels anàlisis de fases “polímer/freó comprimit”

La cel·la s'estabilitza a la temperatura de consigna (T_w), i es col·loca la mostra de PLA esmicolada en el porta-mostres.

La mostra introduïda en l'equip és una pastilla realitzada amb un dels mètodes anteriorment descrits i per tant, de les mateixes característiques que les mostres introduïdes en el dipòsit a pressió. Degut a la seves dimensions la pastilla s'esmicola per mitjans mecànics i els grans resultants es col·loquen en un tub d'assaig on són pesats i mesurats en altura i es determina el volum de PLA inicial (V_0).

Amb la cel·la tancada hermèticament es passa a pressuritzar la cel·la amb R-134 amb un cabal de 5 ml/min, fins arribar a la pressió d'operació (P_w). Prèviament s'ha registrat el volum de contingut en la bomba a 20 bar de pressió i 10°C.

La quantitat de freó subministrada es mesura gràcies a la bomba de xeringa.



Figura 4.3 Captura de pantalla del analitzador de fases.

Despressurització de la cel·la

Transcorregut un temps t sota pressió s'obre la vàlvula d'agulla per aconseguir una descompressió progressiva de manera que trigui un temps determinat.

Quan la pressió interior s'ha igualat amb la pressió exterior s'apaga el control de temperatura i s'obre la cel·la per extreure el porta mostres i mesurar el volum final (V_f) de la mostra escumada.

4.2.3. Equip i procediment per a la preparació de polímers porosos amb freó comprimit

Per a la preparació del PLA porós s'ha utilitzat una planta d'alta pressió a escala de laboratori que s'ha esquematitzat en la Figura 4.5. Aquesta planta està equipada amb un dipòsit a pressió (Autoclave Engineers, Erie, USA) de 300ml de capacitat i una pressió màxima de treball de 195 bars a 250°C.



Figura 4.4 Fotografia de la planta (esquerra). Detall del dipòsit a pressió i el circuit (dreta).

La temperatura del dipòsit a pressió es regula mitjançant aigua+etilenglicol 50:50 v/v a la temperatura d'operació, T_w , que es fa circular a través del dipòsit a pressió mitjançant una camisa externa; amb un Haake que controla la temperatura del fluid portador de calor i l'impulsa a través del circuit.

La mesura de temperatura es fa amb un termoparell tipus K introduït en el dipòsit a pressió i que queda submergit amb la baina en contacte directe amb el freó.

El fluid és introduït en el dipòsit a pressió per una vàlvula d'agulla que descarrega directament en la part superior del dipòsit a pressió. La pressió es registra amb un sensor de pressió (Barksdale UP A51 amb rang de 0 a 400 bar) i també es disposa d'un manòmetre analògic de seguretat.

La despressurització del sistema es fa per la part inferior del dipòsit a pressió a través d'una vàlvula micromètrica servo pilotada.

El conjunt del sistema registra les variables de procés un cop cada 10s amb un programa d'adquisició subministrat pel fabricant de la planta.

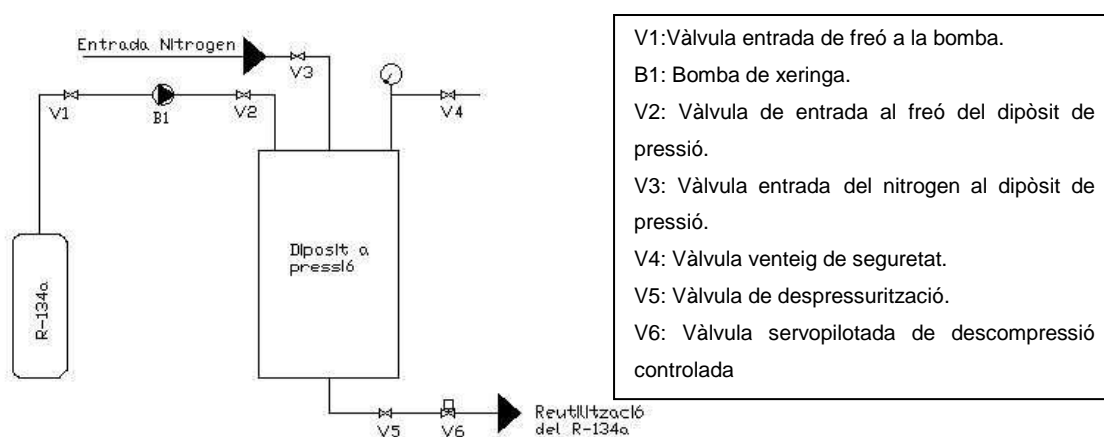


Figura 4.5 Esquema dipòsit a pressió de processat.

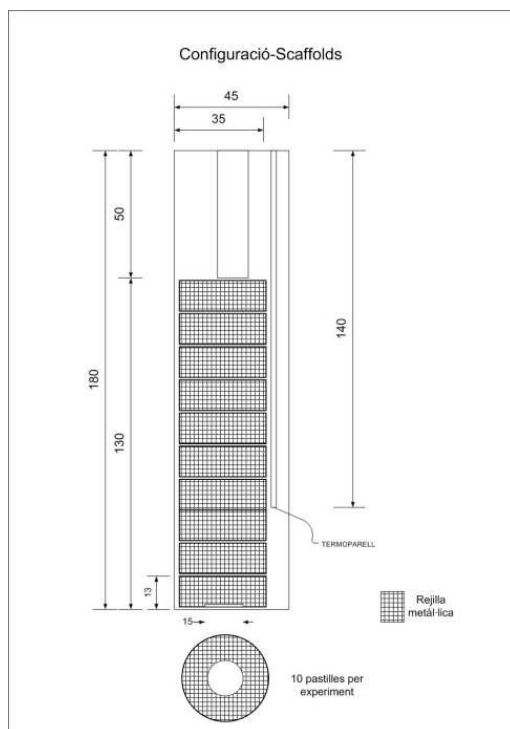


Figura 4.6 Esquema de l'interior del dipòsit a pressió amb les cistelles de les diferents posicions

Procediment per a la preparació del PLA porós

1. S'estabilitza el dipòsit a pressió a la temperatura de treball (T_w).
2. Les pastilles prèviament pesades són carregades en el dipòsit a pressió en unes cistelles ordenades per la posició que ocupen en el dipòsit a pressió, on la posició superior és la posició 1 i la posició inferior és la 10.
3. Es tanca el dipòsit a pressió, assegurant-se que la junta de tefló queda degudament col·locada. La estanquitat del sistema ve assegurada per la collada en creu de sis cargols M10 amb un parell de 15 Nm aplicat amb clau dinamomètrica.
4. Es procedeix a pressuritzar la planta amb freó seguint els següents passos:
 - Primerament es mesura i registra el volum de gas en la bomba (B1) a pressió constant i a la temperatura determinada per un refrigerador.
 - Es confirma que la vàlvula V3, V4 i V6 es troben tancades i la vàlvula V5 oberta
 - Addició a 25ml/min mitjançant la bomba B1 a través de la vàlvula V2 fins que el dipòsit a pressió supera la regió d'equilibri líquid vapor.
 - Addició lenta per ajustar la pressió del dipòsit a la pressió desitjada (P_w).
 - Tancament de la vàlvula d'entrada de gas al dipòsit a pressió (V4) per mesurar i registrar el volum de freó en la bomba en les condicions abans descrites.

Despressurització del dipòsit a pressió

La operativa de treball és diferent segons si s'utilitza nitrogen per empènyer el freó es fa sense nitrogen.

- Sense nitrogen

S'obre la vàlvula de descompressió V6 per obtenir un temps de descompressió desitjat i el gas es evacuat al sistema de reutilització.

- Amb nitrogen

S'ajusta la pressió del nitrogen a P_w amb un manoreductor i s'obre el pas de nitrogen al dipòsit a pressió per la part superior d'aquest, vàlvula V3.

Seguidament es procedeix a obrir la vàlvula de descarrega, V6, de manera que a mesura que s'evacua el freó s'introdueix nitrogen. Quan el freó s'ha evacuat la temperatura del sensor de temperatura s'incrementa, moment en que es tanca el pas de nitrogen (V8) i es deixa despressuritzar el Nitrogen.

Amb aquesta operativa la pressió en el dipòsit a pressió és manté constant i igual a la pressió del N_2 fins que tot el freó és evacuat.

Per últim s'atura el control de temperatura i es trauen les pastilles de polímer del dipòsit a pressió. Les pastilles són llavors pesades i guardades en el frigorífic.

4.3. Caracteritzacions. Tècniques utilitzades

4.3.1. Morfologia mitjançant microscòpia electrònica d'escombrat

La morfologia a nivell micro i nanoscopic de les mostres i pastilles va ser estudiada a través de microscòpia electrònica d'escombrat. Es varen utilitzar els microscopi HITACHI S-570 i Jeol jsm-6300 del Servei de Microscòpia Electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). La metal·lització de les mostres es va realitzar evaporador d'or Emitech K550X durant quatre minuts a 20 mA, amb un buit de 0,4 mbar de manera inclinada.

4.3.2. Morfologia mitjançant microscòpia òptica

Per tal de caracteritzar el polímer utilitzat en el treball s'ha utilitzat un microscopi òptic (marca i model), equipat amb placa calefactora "hot plate" que permet escalfar la mostra en rampes programades. D'aquesta manera s'aconsegueix observar el comportament del polímer en recórrer les des de temperatura ambient fins a la descomposició del polímer.

Per observar el polímer s'ha utilitzat el filtre de llum polaritzada i la llum arriba a la mostra des de sobre.

4.3.3. Anàlisi tèrmic Termogravimetria TGA

Les anàlisis es varen portar a terme en el equip TGA/DSC NETZSCH STA 449F1 de l'ICMAB. Totes les mesures es van realitzar en gresol d'aluminina, sota atmosfera de Argó i en un rang de temperatura de 25 °C a 350°C amb una velocitat d'escalfament de 10°C/min.

Les proves s'han realitzat portant el polímer fins a una temperatura de 350°C per observar la descomposició seguit d'un refredament i seguidament es torna a escalfar podent avaluar així la massa residual de cada mostra després del cicle.

4.3.4. Anàlisi tèrmic mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat DSC.

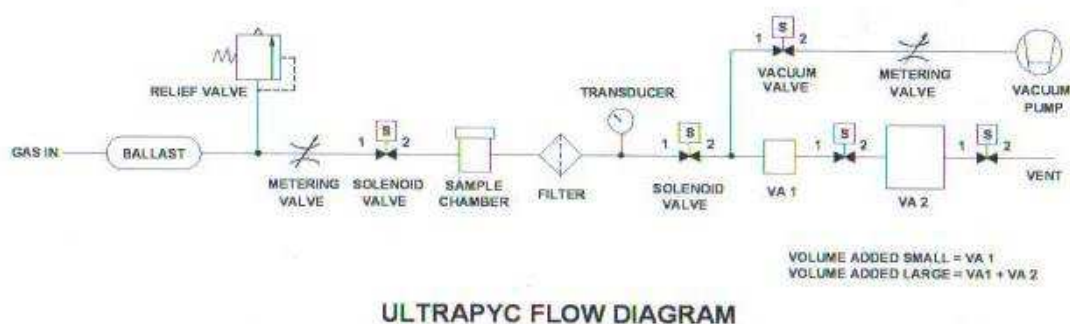
Els anàlisi de Calorimetria Diferencial de Escombrat es varen portar a terme en el equip DSC de l'ICMAB model 8500 de Perkin-Elmer. Totes les mesures es van realitzar en gresol d'alumini de 40 µl, sota una corrent de nitrogen de 50 ml/min i en un rang de temperatura de 20 °C a 250°C amb una velocitat d'escalfament de 10°C/min. El patró utilitzat és zinc.



Figura 4.7 Equip DSC.

4.3.5. Densitat real mitjançant picnometria He (ρ_{mostra})

La tècnica utilitzada per la mesura de la densitat és la picnometria d'heli. Aquesta tècnica es basa en la mesura del volum d'heli desplaçat com volum del sòlid introduït. L'ús d'heli es degut a que és un gas inert, per no afectar la mostra, amb un radi atòmic molt petit i per tant amb una gran capacitat de penetració en materials porosos.



Familiarize yourself with the instrument's Flow Diagram before proceeding.

Figura 4.8 Esquema de funcionament del picnòmetre¹¹

L'estudi de la picnometria permet mitjançant el valor de densitat obtingut tenir informació sobre si la mostra és de porus amb interconnectivitat, i la densitat és pròxima a la dels pellets, o són porus aïllats i per tant té una densitat inferior.

L'equip utilitzat és un *Ultrapycnometer 1200e de Quantachrome Instruments*, en la seva configuració d'heli com a gas de mesura i la cel·la petita de mesura.



Figura 4.9 Fotografia picnòmetre d'heli.

Les variables utilitzades són les següents:

- Cel·la de mesura petita.
- Temps de purga del sistema per eliminar atmosfera 5 minuts.
- Pressió consigna d'heli 180psi.
- Temps d'estabilització en funció automàtic.
- Mesures màximes 5
- Mesures per fer la mitjana 3.
- Desviació a assolir 0,005%

La diferència de pressions entre la mesura en la cambra de la mostra i la mesura amb el volum de referència es relaciona amb el volum de la mostra amb l'equació següent.

$$V_p = V_C + \frac{V_A}{1 - (P_2 / P_3)} \quad (\text{Equació 4.1})^{11}$$

on

- V_C és el volum de la cel·la.
- V_A és el volum afegit (veure Figura 4.8)
- P_2 és la pressió en la cambra abans d'obrir la vàlvula que connecta amb V_A
- P_3 és la pressió quan s'ha obert la vàlvula que connecta amb V_A

Per tal de trobar la densitat de la mostra, la massa de la mostra trobada amb balança de precisió s'introdueix al equip de manera que la avalua segons la següent equació.

$$\rho_{mostra} = \frac{massa_{mostra}}{V_p} \quad (\text{Equació 4.2})$$

L'equip realitza un informe de la mesura i el grava en un dispositiu d'emmagatzematge USB en format .txt.

4.3.6. Distribució de la mida de porus mitjançant porosimetria Hg

Les mostres amb les que s'ha fet la picnometria es fan servir posteriorment per la realització del assaig de porosimetria de mercuri.

La porosimetria es fonamenta en la resistència que exerceix un líquid que no mulla la superfície del sòlid per entrar per un capil·lar. Això és degut a que en el capil·lar i al llarg de la línia sòlid-líquid-vapor l'interfase líquid-sòlid adopta un angle que és d'equilibri de forces.¹²

Els paràmetres que governen la intrusió d'un líquid en un capil·lar son:

- La tensió superficial de l'interfase líquid-vapor, simbolitzat per γ .
- L'angle de contacte θ .
- El perfil de la línia de contacte a la frontera sòlid-líquid-vapor.

Si s'assumeix que els porus tenen secció circular, llavors la pressió necessària per obligar a entrar el mercuri dins del porus queda relacionada amb la següent expressió.

$$D_{porus} = 4\gamma \cos \theta / P \quad (\text{Equació 4.3})^{12}$$

Les mostres es caracteritzen amb una pressió inicial de 0,2 PSI absoluts i per tant la mida màxima de porus que es pot caracteritzar és de 1,050 mm. Aquesta limitació no és rellevant ja que per l'objectiu que han de complir els porus mides majors no cal que

siguin mesurades. Tot i així és important saber que la mostra enviada no conté porus majors per evitar càlculs de porositat erronis.

D'altra banda la pressió màxima assolida és la que limita el mínim diàmetre de porus mesurable, en aquest cas la pressió és d'uns 30000PSI, el que comporta una mida de porus de $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$.

Les dades utilitzades d'un assaig que s'utilitzen en aquest treball són les següents:

- Volum total de porus (Total pore volume): és el volum de mercuri introduït en el nostre rang de pressions, i per tant el volum buit del material. (V_{intruded})
- Distribució de porus per diàmetre de porus (Pore Volume Distribution by Pore Size): En aplicar la pressió per passos es registra el volum introduït en cada pressió de manera que amb l'equació anterior s'obté el perfil de distribució del porus de manera qualitativa.

La caracterització per porosimetria es fa amb Quantachrome poremaster al servei de porosimetria, departament electroceràmica, Inst. Cerámica y Vidrio CSIC, Madrid.

4.3.7. Procediment per al càlcul de la porositat

Mitjançant els resultats obtinguts en la caracterització per picnometria d'heli i els resultats de la porosimetria s'obté la porositat de mostra. Per fer-ho s'ha utilitzat la següent equació:

$$Porositat = \frac{V_{porus}}{V_{total}} = \frac{V_{\text{int ruded}} \cdot m_{porosimetria}}{V_{\text{int ruded}} \cdot m_{porosimetria} + \frac{m_{porosimetria}}{\rho_{mostra}}} = \frac{V_{\text{int ruded}}}{V_{\text{int ruded}} + \frac{1}{\rho_{mostra}}} \quad (\text{Equació 4.4})$$

D'aquesta manera tenim el volum de mercuri en el numerador, i per tant el volum dels porus ja que és el volum ocupat per mercuri, i el volum total en el denominador, representat pel volum dels porus més el volum del polímer. Cal tenir en compte que la porositat obtinguda és porositat interconnectada ja que els porus tancats no es detecten, doncs l'heli i el mercuri no poden accedir en el seu interior.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1. Caracterització dels materials de partida: Comportament tèrmic i morfologia.

La avaluació del materials micro i nanoestructurats preparats durant aquest treball s'ha realitzat prenent com a referència el material polimèric inicial. És per aquest motiu, que s'ha realitzat una caracterització exhaustiva del PLA de partida abans de ser sotmès a qualsevol pretractament, així com també després del pretactament.

El material utilitzat per a la realització del projecte ha estat caracteritzat per les tècniques que s'enumeren a continuació, per tal de comprendre millor els canvis que s'observen el processat.

- Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).
- Anàlisi termogravimètric (TGA).
- Microscòpia òptica.
- Microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)

5.1.1. Caracterització del PLA de partida

Avaluant el DSC de la Figura 5.1 es troba que la temperatura de transició vítria és de 57 °C. Amb una temperatura de fusió de 100°C. La temperatura de descomposició del polímer és troba en 260°C (Figura 5.2).

En una segona pujada de temperatura en el DSC de la mostra de PLA de partida s'observa que la temperatura de transició vítria s'ha desplaçat lleugerament cap a temperatures inferiors i que en aquest cas no apareix zona de fusió; per tant es té una estructura completament amorfa.

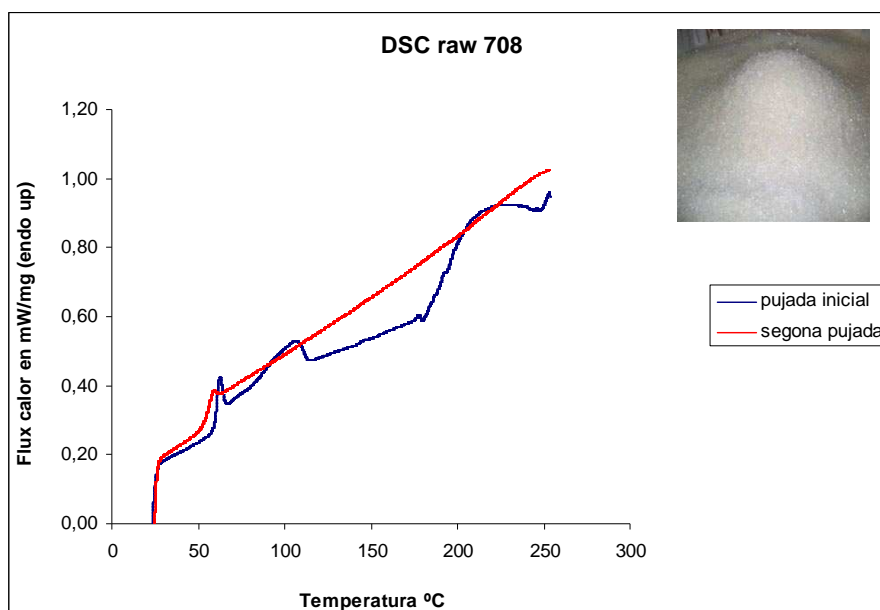


Figura 5.1 DSC del polímer PLA LR708 de partida

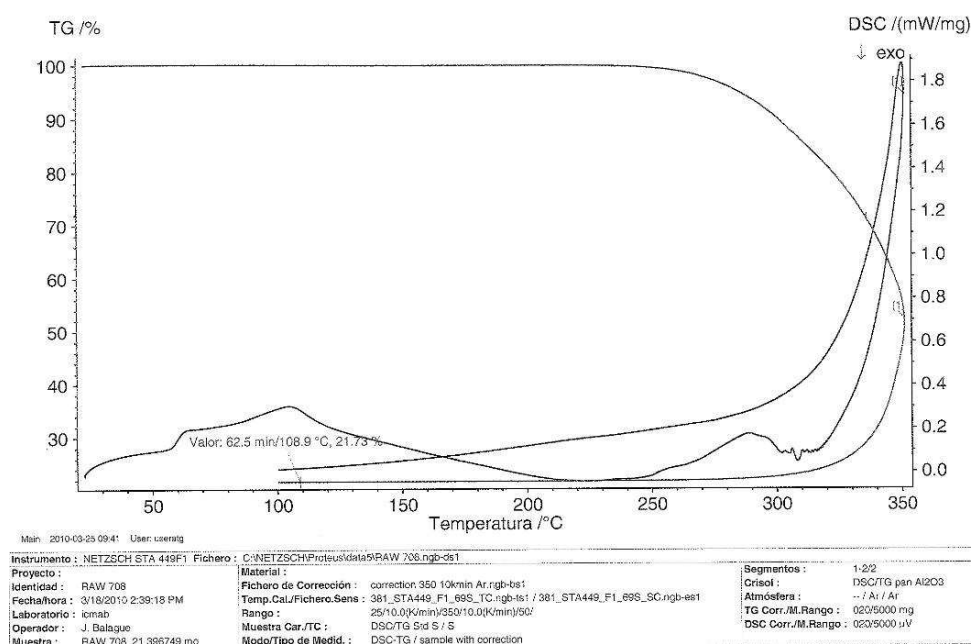


Figura 5.2 TGA del polímer PLA LR708 de partida

En el polímer de partida s'observa mitjançant DSC que es tracta d'un polímer amb una part amorfa com queda reflectit en la Figura 5.1 amb l'existència d'un canvi de pendent que pertany a una Tg. En la mateixa figura també s'observa que després de la Tg hi ha un pic endotèrmic degut a una fusió del material. Donat que hi ha una fusió es pot afirmar que hi ha una part d'estructura ordenada en forma de cristalls.

En la Figura 5.2 s'observa que el polímer inicia la seva descomposició en 260°C i per tant durant el processat sota les condicions d'aquest treball no s'assolirà la descomposició del polímer.

En les imatges des de la Figura 5.3 fins a la Figura 5.8 es mostren les imatges de microscopi òptic quan el polímer es sotmès a una rampa de temperatura de 10°C/min , i per tant igual a la que es produeix en el DSC.

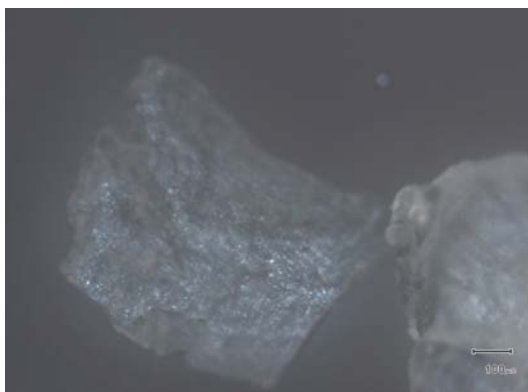


Figura 5.3 Fotografia pellet de polímer PLA 708 a 47°C.

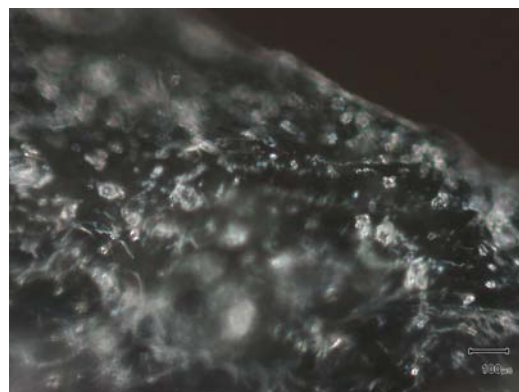


Figura 5.6 Fotografia pellet de polímer PLA708 a 130°C.



Figura 5.4 Fotografia pellet de polímer PLA708 a 65°C.

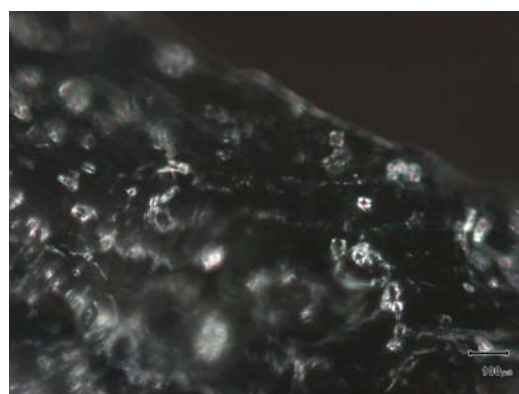


Figura 5.7 Fotografia pellet de polímer PLA708 a 175°C.



Figura 5.5 Fotografia pellet de polímer PLA 708 a 120°C.



Figura 5.8 Fotografia pellet de polímer PLA 708 a 255°C.

En la Figura 5.3 es pot veure el polímer en la temperatura anterior a la T_g mostrant un aspecte lleugerament translúcid i amb to blanquinós a mesura que pugem de temperatura i superem la T_g el polímer experimenta canvis dimensionals i apareixen els cristalls que el formen.(Figura 5.4)

En superar la temperatura d'inici de transformació es va observant una disminució de la mida i la quantitat dels grans. En continuar la rampa s'arriba a una descomposició del material com es pot veure en la Figura 5.8.

5.1.2. Caracterització de les mostres de PLA pretractades en placa calefactora.

En aquesta preparativa el PLA és escalfat en una placa calefactora fins assolir una temperatura per sobre la T_g . Donat que no es pot determinar la temperatura a la que es troba el polímer, el PLA es manté en la placa fins que la seva viscositat disminueix de manera que es evident al tacte. Com es pot veure en aquest mètode no es controla bé el pretractament.

El polímer PLA sotmès a una preparativa de mostra consistent en escalfament per sobre la temperatura de transició vítria en placa calefactora, (veure apartat Pretractament PLA) es caracteritza per DSC i TG obtenint els gràfics que es mostren a continuació.

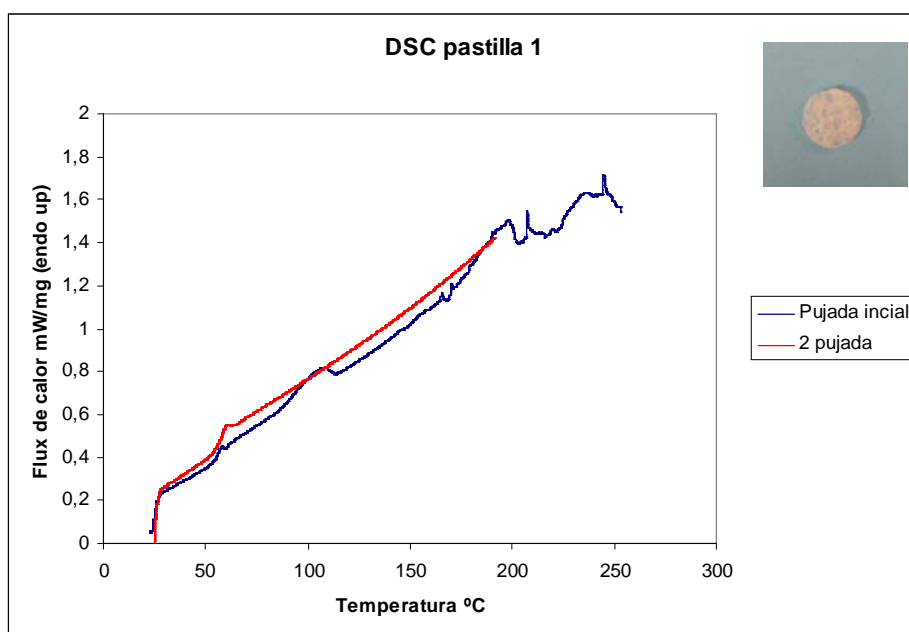


Figura 5.9 DSC pastilla LR708 preparada en placa calefactora.

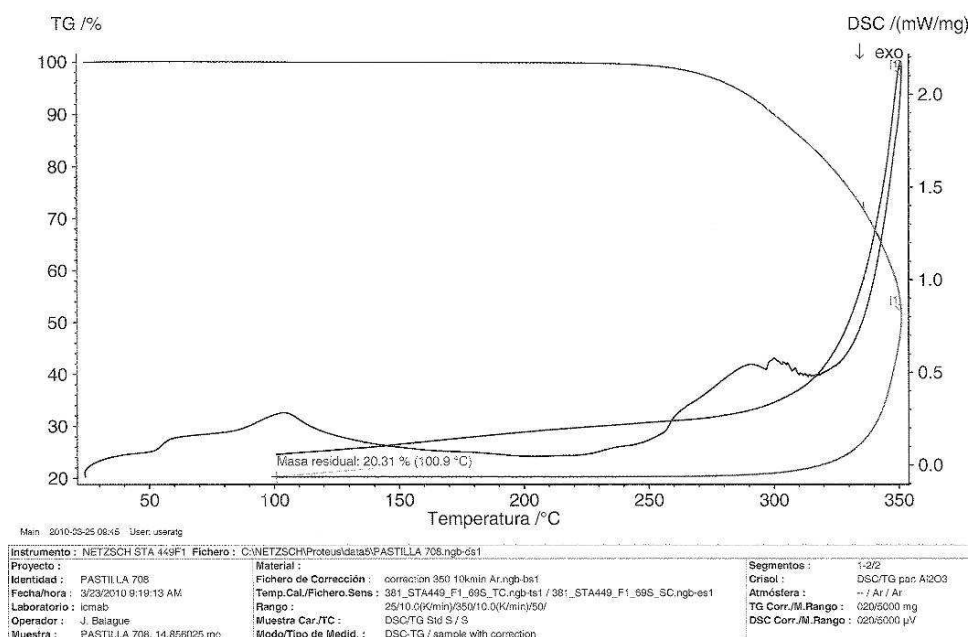


Figura 5.10 TGA Pastilla LR708 preparada en placa calefactora.

Tal i com s'observava en cas del PLA sense pretractar, en el DSC s'observa un primer pic endotèrmic a $T=57^{\circ}\text{C}$ i un segon pic endotèrmic a 100°C . Això implica que després del pretractament encara hi ha presència de fase cristal·lina i per tant en la preparativa no s'assoleix la temperatura de fusió o bé aquesta s'assoleix però no es manté el suficient temps.

Pel que fa al les posicions de les transformacions són iguals que en el material de partida.

El mètode de preparativa demostra una component d'intervenció humana important i per tant esta subjecte a una variabilitat en funció de la pastilla preparada i la temperatura de la placa calefactora, per aquest motiu s'han realitzat estudis per DSC i TGA de dues mostres addicionals de les quals es presenten els resultats a continuació.

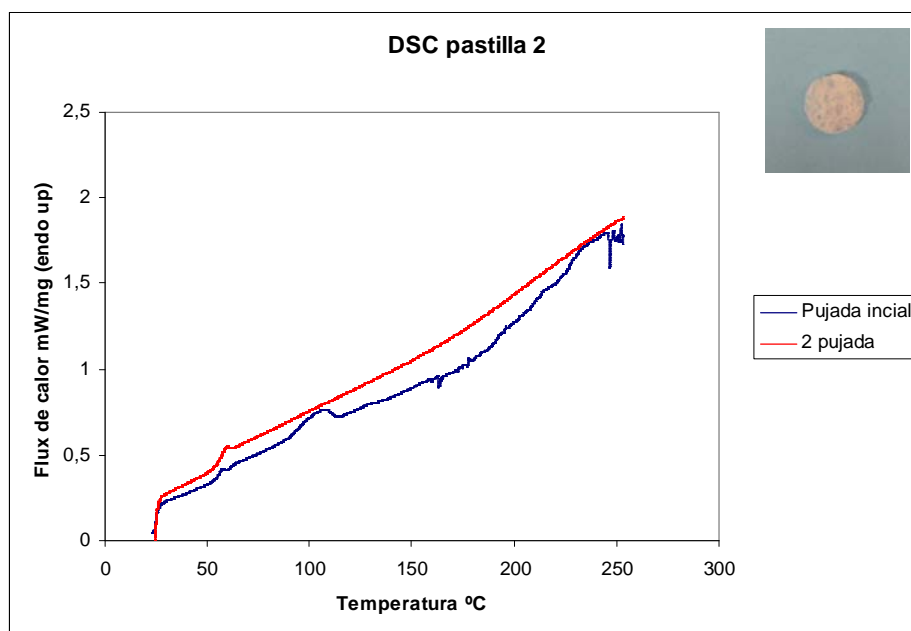


Figura 5.11 DSC de pastilla PLA708 n°2 preparada en placa calefactora

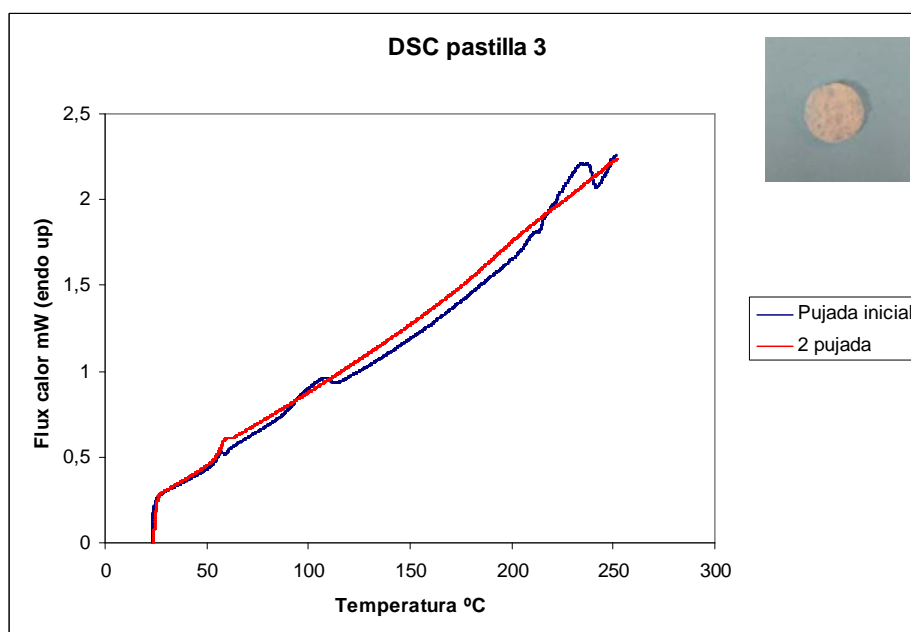


Figura 5.12 DSC de pastilla PLA 708 n°3 preparada en placa calefactora

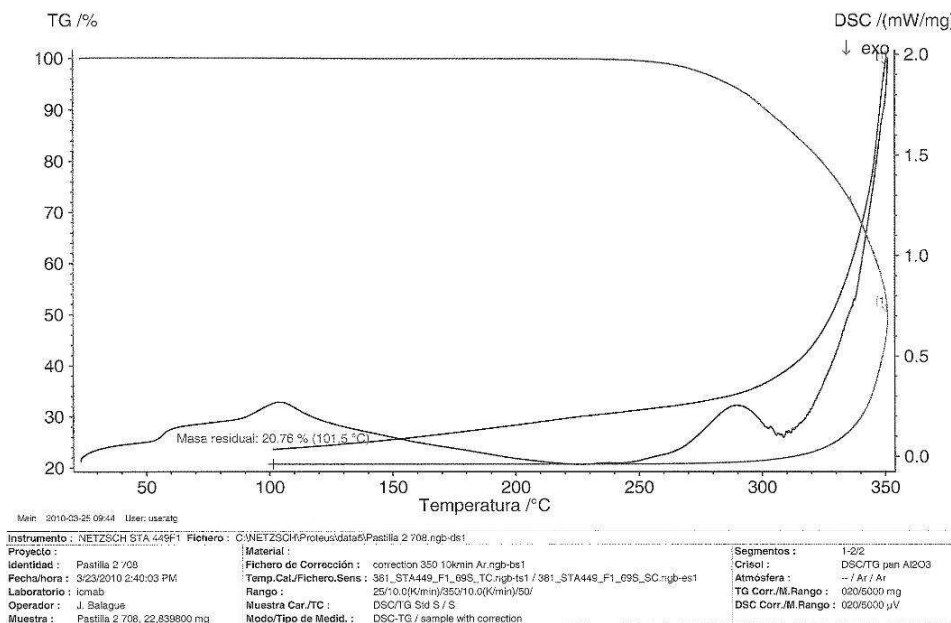


Figura 5.13 TGA Pastilla 2 de LR708 preparada en placa calefactora.

Les diferents pastilles de PLA tenen un mateix perfil i per tant totes les mostres tenen una part cristal·lina després de ser pretractades tèrmicament en placa calefactora.

Descripció de la mostra	massa residual (100°C)	Temperatura inici descomposició °C
Pastilla 708	20,31%	260
Pastilla 2 708	20,76%	260
Raw 708	21,73%	260

Taula 5.1 Comparació de la degradació de les pastilles de PLA 708 obtingudes en placa calefactora i el material de partida.

Segons els resultats obtinguts les diferents mostres, és a dir el polímer segons arriba i després de processar la pastilla tèrmicament per sobre la Tg en placa calefactora, tenen resultats coincidents tant pel que fa a la massa residual com a la temperatura de descomposició que presenta.

Es pot concloure que el pretractament en placa calefactora no altera la estructura del polímer en la elaboració de la pastilla, mantenint la coexistència de fase amorfa i cristal·lina. Per aquest motiu es va decidir modificar la metodologia de pretractament de les mostres per obtenir un pretractament més robust i reproducible que permetés controlar millor la temperatura i per tant l'existència de fase cristal·lina.

5.1.3. Caracterització de les mostres de PLA pretractades tèrmicament en estufa calefactora (forn).

Donat que en el laboratori del departament de Nanociència Molecular i Materials Orgànics del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), es disposa d'una estufa calefactora, es va considerar la utilització d'una nova metodologia de pretractament utilitzant aquesta.

Les temperatures de pretractament s'han seleccionat d'acord amb el DSC de la Figura 5.14 del PLA de partida.

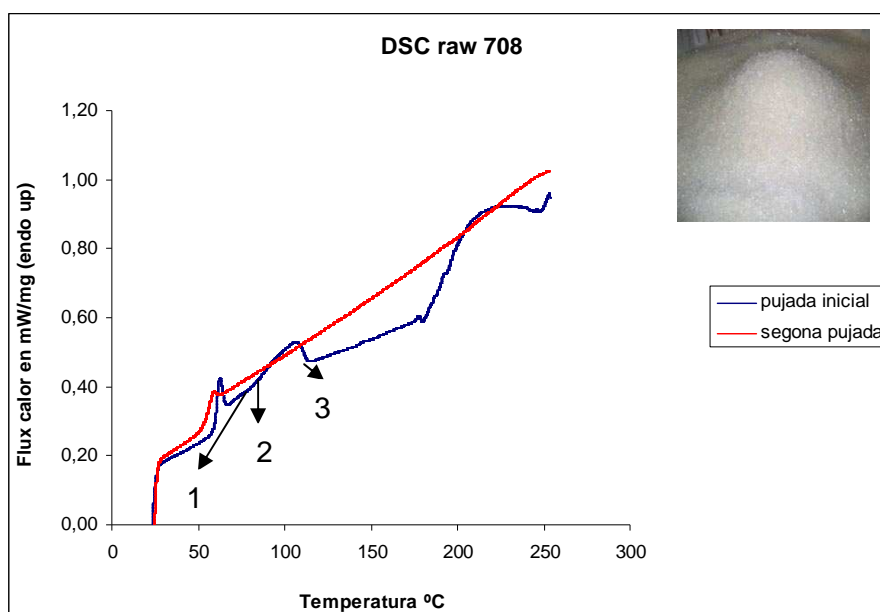


Figura 5.14 DSC del polímer PLA LR708 de partida

1. 70°C (temperatura per sobre la temperatura de transició vítria i inferior al inici de la fusió).
2. 100°C (temperatura inici de la fusió)
3. 150°C (Temperatura final de transformació).

En fer les pastilles s'ha observat que en la preparativa 1 (70°C) la textura i aparença del polímer no ha canviat en sortir del forn, mentre que en la segona preparativa (100°C) es nota un estovament dels grans acompanyada de major transparència i carrega de electricitat estàtica.

A més a més la aparença final es molt més transparent en la segona preparativa a ull nu.

En la tercera preparativa (150°C) es veu un comportament molt diferent ja que el material està molt estovat i totalment transparent. Aquesta transparència es conserva en gran mesura després de la compactació i per tant en la pastilla refredada.

Tant la mostra de la preparativa 2 com de la preparativa 3 acumulen electricitat estàtica i per tant queda palès que les cadenes tenen possibilitat de girar per orientar els dipols.

En les gràfiques de les figures corresponents als DSC de les diferents preparatives de mostra es confirma les observacions realitzades a ull nu. (Figura 5.15, Figura 5.16 i Figura 5.17)

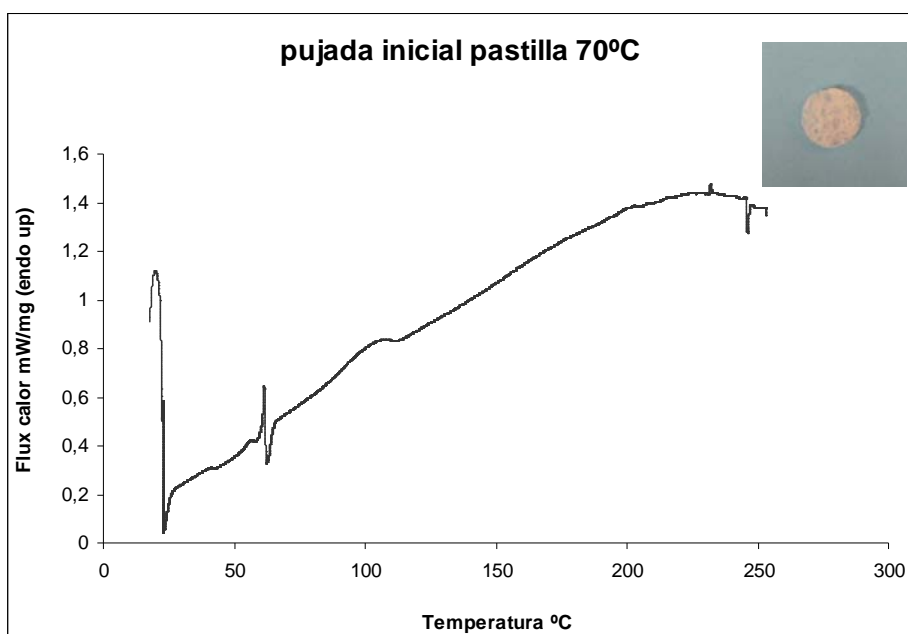


Figura 5.15 DSC corresponent a la pastilla preparada al forn a 70°C.

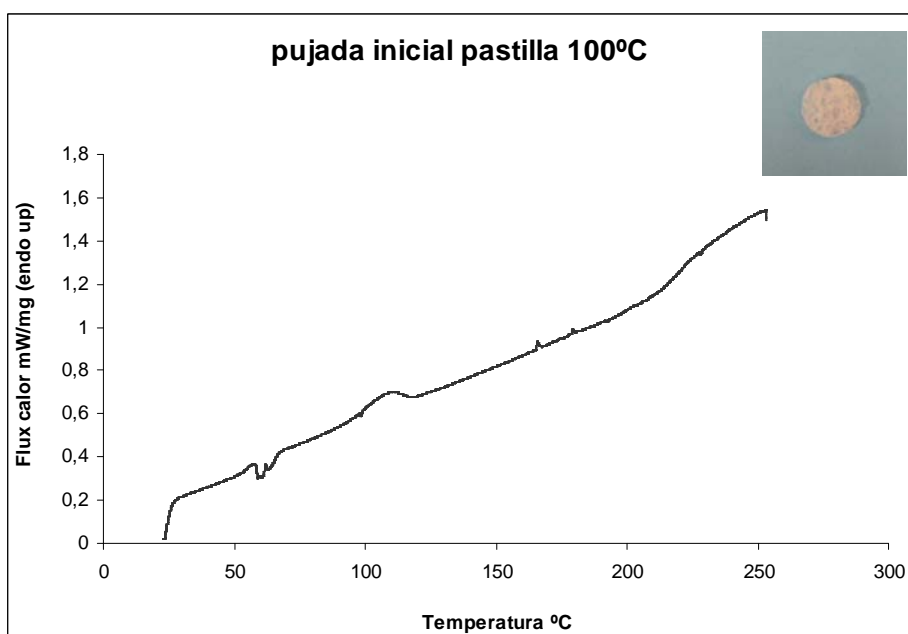


Figura 5.16 DSC corresponent a la pastilla preparada al forn a 100°C.

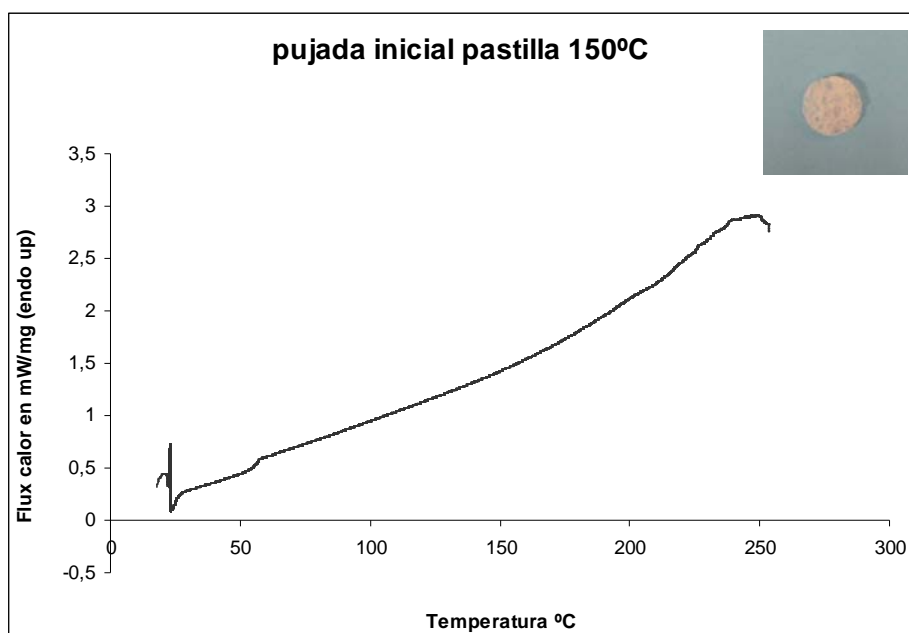


Figura 5.17 DSC corresponent a la pastilla preparada al forn a 150°C.

Quan es pretracta la mostra de PLA a $T=70^{\circ}\text{C}$, per sota de la temperatura d'inici del pic de fusió, es veu que els resultats obtinguts són coincidents amb els resultats del polímer de partida, ja que com es pot veure en la Figura 5.15 presenten el canvi de pendent corresponent a la T_g i el pic de fusió.

En tenir una certa cristal·linitat no s'obté un material estovat en superar la T_g ja que els cristall fan la funció de limitar el moviment de les cadenes polimèriques.

La Figura 5.16 mostra el resultats de la preparativa 2 on s'observa que no s'ha eliminat el pic de fusió.

Pel que fa al comportament de la tercera preparativa (150°C) es veu que l'estructura cristal·lina ha estat destruïda i s'obté un DSC com el que s'observa en la Figura 5.17 corresponent a la segona pujada de temperatura. És doncs un comportament típic d'un material amorf.

5.1.4. Observació per SEM de la morfologia microscòpica del PLA inicial i pretractat

En aquest apartat es pretén observar la morfologia de les mostres obtingudes per les metodologies de preparació descrites en el apartats anteriors i corroborar les apreciacions fetes a simple vista i les conclusions extretes de les tècniques de calorimetria diferencial d'escombrat i l'anàlisi termogravimètric.

Les mostres observades són pastilles senceres pretractades situades sobre el portamostres, de manera que no s'afecti la microestructura amb esforços mecànics per trencar-les.

Per comprovar la microtextura s'ha realitzat una observació amb microscopi electrònic de rastreig, del qual se'n presenten les fotografies a continuació.

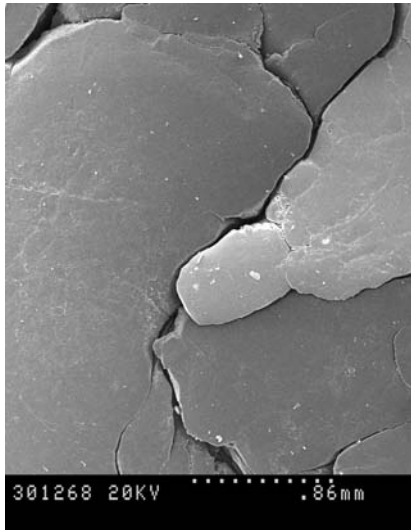


Figura 5.18 Imatge SEM mostra preparada a 100°C al forn.

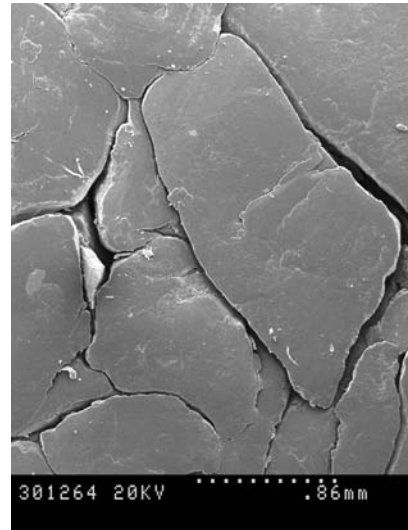


Figura 5.20 Imatge SEM mostra preparada en 70°C al forn.

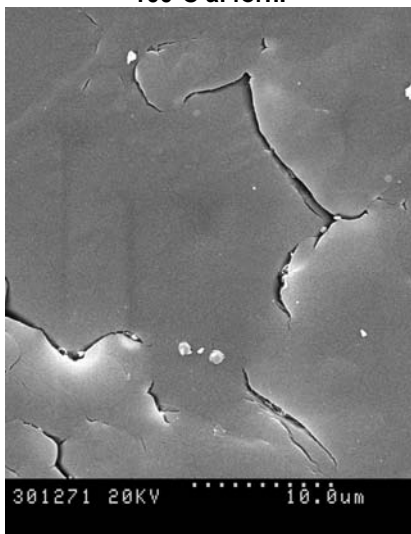


Figura 5.19 Imatge SEM mostra preparada a 100°C al forn.

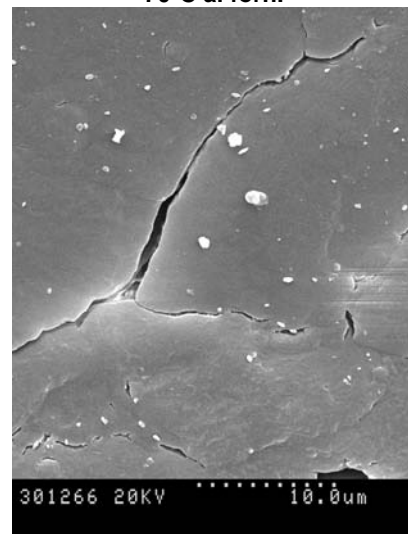


Figura 5.21 Imatge SEM mostra preparada a 70°C al forn.

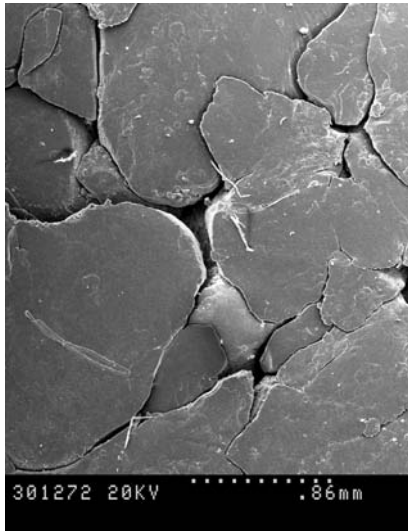


Figura 5.22 Imatge SEM mostra preparada en placa calefactora.

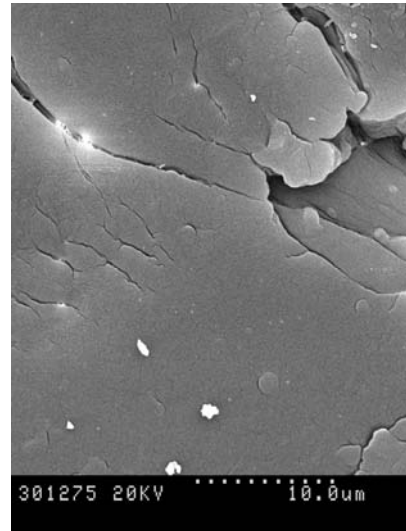


Figura 5.23 Imatge SEM mostra preparada en placa calefactora.

En les imatges es pot apreciar que en tots els casos els grans originals es continuen mantenint, tal i com es veia a ull nu i que estan separats per distàncies sense material que poden variar molt. Les fotografies revelen que el tractament al forn dóna una estructura més compacta cosa que indica que els grans tenen una major facilitat per compactar-se'n degut a la menor viscositat. Aquesta bé donada per una temperatura més uniforme del material de partida.

Pel que fa a la textura que es pot observar en les imatges més augmentades, en les imatges corresponents a la mostra tractada a 100°C al forn i la mostra processada en placa calefactora tenen petites fissures intragranulars, que no apareixen a la mostra de 70°C.

5.2. Anàlisi de fases “polímer/fluid comprimit”. Variació de la temperatura de procés.

Per tal d'escollir adequadament els paràmetres d'operació per a preparar el PLA porós, s'han realitzat estudis en l'analitzador de fases del comportament del polímer en presència de freó comprimit.

A diferència del dipòsit a pressió aquest equip permet tenir una monitorització contínua del que succeeix en el polímer al llarg de tot el procés; a més a més permet prendre captures i vídeos dels moments més rellevants de l'experiment.

Les quantitats de polímer i freó utilitzades són molt menors que les que s'utilitzen en un experiment a planta, per la qual cosa es redueix el cost econòmic, l'impacte ambiental, i també el temps necessari per preparar l'experiment.

Tots aquests avantatges fan que sigui de gran utilitat per entendre el comportament del polímer i reduir el nombre d'experiments a planta.

A continuació es detallen els experiments realitzats en l'analitzador de fases en dues taules en què estan agrupats per temperatura i per pressió respectivament.

Taula 5.2 Expansió volumètrica (%ΔV) del PLA en presència del freó a diferents condicions de temperatura observada en una cel·la de volum variable.

Exp.	preparació	tdif (h)	Pw (bar)	Tw (°C)	t desP (min)	Elongació (cm) ±0,1	V0(cm3)	Vf(cm3)	% ΔV
AF-14	P. calefact.+ comp	3	20	26	7	0,3	0,51	0,59	17
AF-18	P. calefact.+ comp	3	20	27	2	0,2	0,37	0,42	15
AF-15	P. calefact.+ comp	3	20	28	1	0,3	0,51	0,59	17
AF-16	P. calefact.+ comp	8	20	26	6	0,4	0,51	0,62	22
AF-24	P. calefact.+ comp	3	40	28	5	0,4	0,37	0,54	46
AF-13	P. calefact.+ comp	3	40	27	8	1,1	0,51	0,82	61
AF-25	P. calefact.+ comp	3	60	25	5	0,4	0,37	0,54	46
AF-23	P. calefact.+ comp	4	60	25	6	0,1	0,37	0,45	23
AF-12	P. calefact.+ comp	3	20	40	7	1,5	0,51	0,93	83
AF-11	P. calefact.+ comp	3	20	60	7	2	0,51	1,91	275
AF-19	P. calefact.+ comp	3	20	60	1	3,5	0,37	2,51	583
AF-27	P. calefact.+ comp	3	25	80	7	0,6	0,51	0,72	41

Preparació: pretractament que han estat sotmeses. **Tdif:** hores sota pressió. **Pw:** Pressió de treball. **Tw:** Temperatura de la cel·la. **Elong** és la diferència entre la longitud inicial i final de la mostra. **Vo** i **Vf:** Volums inicial i final de la mostra.

Taula 5.3 Expansió volumètrica (% ΔV) del PLA en presència del freó a diferents condicions de pressió observada en una cel·la de volum variable.

Exp.	preparació	tdif (h)	Pw (bar)	Tw (°C)	t desP (min)	Elongació (cm) $\pm 0,1$	V0(cm3)	Vf(cm3)	% ΔV
AF-14	P. calefact.+ comp	3	20	26	7	0,3	0,51	0,59	17
AF-18	P. calefact.+ comp	3	20	27	2	0,2	0,37	0,42	15
AF-15	P. calefact.+ comp	3	20	28	1	0,3	0,51	0,59	17
AF-16	P. calefact.+ comp	8	20	26	6	0,4	0,51	0,62	22
AF-12	P. calefact.+ comp	3	20	40	7	1,5	0,51	0,93	83
AF-11	P. calefact.	3	20	60	7	2	0,51	1,91	275
AF-19	P. calefact.+ comp	3	20	60	1	3,5	0,37	2,51	583
AF-27	P. calefact.+ comp	3	25	80	7	0,6	0,51	0,72	41
AF-24	P. calefact.+ comp	3	40	28	5	0,4	0,37	0,54	46
AF-13	P. calefact.+ comp	3	40	27	8	1,1	0,51	0,82	61
AF-25	P. calefact.+ comp	3	60	25	5	0,4	0,37	0,54	46
AF-23	P. calefact.+ comp	4	60	25	6	0,1	0,37	0,45	23

Preparació: pretractament que han estat sotmeses. **Tdif:** hores sota pressió. **Pw:** Pressió de treball. **Tw:** Temperatura de la cel·la. **Elong** és la diferència entre la longitud inicial i final de la mostra. **Vo i Vf:** Volums inicial i final de la mostra.

De les dades recollides en la Taula 5.2 se n'extrau que l'inflament del PLA és major quan més gran és la temperatura, Tw. Tot i així es pot veure que en l'experiment AF-27 tot i realitzar-se a 80°C de temperatura l'inflament és menor que en els experiments fets a 65°C. Durant la descompressió la mostra es va inflar superant el volum final però les bombolles varen rebentar i el polímer va experimentar un desinflament. Aquest comportament s'explica perquè la temperatura de l'anàlisi de fases fa possible que el polímer tingui suficient plasticitat per no deixar fixada l'estructura en escapar el freó.

En la Taula 5.3 es denota que l'inflament del PLA no varia de manera significativa amb relació amb la pressió, Pw. En introduir el freó s'observa que inicialment aquest està en estat gasos fins a superar el llindar del equilibri líquid-vapor a partir del qual la cel·la es comença a omplir amb freó en fase líquida i la pressió es manté constant. Un cop la cel·la es plena de líquid la pressió torna a pujar fins assolir la consigna i aturar-se la addició. Es pot observar que el polímer sota pressió en la cel·la es torna transparent

degut a l'acció plastificant del freó. En descomprimir hi ha una etapa en la que la pressió de la cel·la baixa molt ràpid fins a l'equilibri líquid vapor i després és manté constant durant tot el temps que dura l'evacuació del líquid. L'inflament del polímer es dona quan ja no està immers en el líquid i per tant el freó difós es troba fora de l'equilibri.

De les anàlisis de fase recollides en la Taula 5.2 i la Taula 5.3, se'n deriven les següents conclusions:

- A totes les conclusions de P_w i T_w estudiades el freó difon en el PLA 708.
- Durant l'etapa de despressurització, el PLA sempre experimenta un inflament causat per la vaporació del freó del seu interior.
- La temperatura és el paràmetre amb més influència sobre l'inflament del polímer (25, 40 i 60° C). Observant-se un punt d'inflexió en superar la T_g del polímer.
- L'aspecte del material és totalment diferent segons la temperatura d'obtenció del material (a 60°C sempre s'infla i és blanc, i a 25°C és transparent en cas d'inflar-se, o bé queda amb l'aspecte inicial).
- La pressió es mostra com un paràmetre que no és massa important en l'inflament del material, malgrat que sembla que a major pressió hi hauria d'haver un major inflament (rang de pressió: 20-60 bar).
- El temps mínim per assolir l'equilibri en els anàlisis de PLA/freó a una pressió P_w , i una temperatura T_w , determinades és de tres hores.
- S'observa poca reproductibilitat en el procés a 25°C, ja que en uns cassos si es dona inflament del material, mentre que en altres cassos aquest és molt petit.
- La velocitat de despressurització sembla ser un paràmetre important en el govern de l'inflament del material. Quan més lenta és la despressurització major és l'inflament experimentat pel PLA. Ja que en temps més llargs el freó disposa de més temps per escapar de l'estructura del polímer.

Tots els experiments de la Taula 5.2 es varen realitzar sobre mostres pretractades amb placa calefactora. Tal com s'ha descrit en la secció 5.1, aquest pretractament té una reproduïbilitat molt baixa.

Seria molt interessant fer les mateixes anàlisis de fase sobre mostres pretractades en forns, les quals són més robustes. Degut a restriccions de temps aquest estudi no s'ha pogut realitzar en el present treball i queda pendent.

5.3. Preparació de PLA porós amb freó comprimit.

Seguit el procediment descrit en la secció 4.2.1, de la part experimental, en el present treball s'han elaborat matrius poroses de PLA utilitzant freó a diferents condicions de pressió, P_w , i temperatura T_w , i realitzant diferent temps de despressurització, T_{despr} . En cada experiment s'han processat 4 pastilles col·locades en les posicions centrals del dipòsit a pressió. A continuació es mostra una taula resum dels experiments i les condicions a les quals s'han realitzat.

Taula 5.4 Relació de experiments efectuats a la planta de 300ml per obtenir PLA 708 porós

Denom. Exp.	Preparació	T_w	P_w freó	despr.	t. despr.	observacions
SKF25	p. calefactora forn comp 3t	60	25		12	Inflament dependent de la posició
SKF26	p. calefactora forn comp 3t	60	25		12	Inflament dependent de la posició
SKF29	p. calefactora forn comp 3t	65	25	N2	24	menys inflament
SKF30	p. calefactora forn comp 3t	25	25	N2	15	Surten bombolles
SKF32	p. calefactora forn comp 3t	25	25		15	no inflament, bombolles
SKF33	p. calefactora forn comp 3t	40	25		13	molt tous no inflament.
SKF34	p. calefactora forn comp 3t	72	30	N2	18	certa fragilitat
SKF35	p. calefactora forn comp 3t	72	30		8 minuts	s'enganxen a la arandela més dures que a skf34
SKF36	ETSE	60	20		25	pastilles ETSE es recuperen grans i no s'infla
SKF37	p. calefactora forn comp 3t	60	20		32	no hi ha inflament
SKF38	p. calefactora forn comp 3t	60	25		20	no hi ha inflament/algun gra inici inflament
SKF39	p. calefactora forn comp 3t	60	25			no hi ha inflament/nº4 inicia que tocava en paret, temp dipòsit a pressió baixa?
SKF40	p. calefactora forn comp 3t	62	25			apareix mostra molt inflada altres gens
SKF41	70°C forn comp 3t	65	25		3	inflament grans puntuals i més avall més inflats
SKF42	100° forn comp 3t	65	25		13	lleuger inflament més avall més inflats sobretot en grans més exteriors
SKF43	150° forn comp 3t	65	25		57	problemes descompressió. Bombolles tancades
SKF44	150° forn comp 3t	65	25		12	inflament en bombolla
SKF45	150° forn comp 3t	65	25	N2	33	problemes descompressió. Bombolles tancades
SKF46	150° forn comp 3t	40	25		3	inflament en bombolla
SKF47	150° forn comp 3t	25	25		25	taps en vàlvula durant la descompressió. Inflament tipus bombolla

Preparació: indica el pretractament **P_w :** Pressió de treball del experiment. **T_w :** Temperatura durant l'experiment. **Despr:** despressurització. **T despr.** És el temps de despressurització.

En la Taula 5.4, es mostren tots els experiments que s'han dut a terme durant la realització d'aquest projecte. En tots els experiments el sistema "PLA/freó" s'ha mantingut durant 3 hores a les condicions de P_w i T_w , per tal d'assegurar l'establiment de l'equilibri.

5.3.1. Preparació de PLA porós a partir de mostres pretractades en placa calefactora. Influència de la temperatura de procés, T_w , en la microestructura del polímer.

En l'apartat 5.2, s'ha observat que la temperatura de la cel·la té influència en el comportament de les pastilles en ser processades amb freó comprimit per aquest motiu s'han realitzat experiments a diferents temperatures. L'estudi detallat de la morfologia i porositat dels experiments skf25, skf29, skf32, skf33, skf34 i skf35 que es descriuen a continuació permeten determinar de manera qualitativa la influència de la T_w sobre la microestructura.

Les pastilles utilitzades han estat sotmeses a un pretractament en placa calefactora per sobre de la T_g i premsades a 3t; així doncs les pastilles utilitzades tenen fase cristal·lina i amorfa alhora.

Estudi de la morfologia mitjançant SEM

Les fotografies obtingudes amb el microscopi òptic de escombrat es mostren tot seguit, tant de les mostres poroses com no poroses.

Així en les mostres obtingudes en els experiments skf32 i skf33, a $T_w = 25^\circ\text{C}$, tant per despressurització amb nitrogen com sense nitrogen s'observa molt poca porositat.

Mostres no poroses

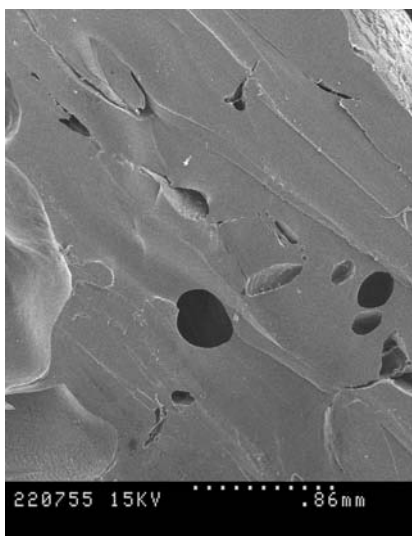


Figura 5.24 skf 32-1 ($T_w = 25^\circ\text{C}$ sense N2)

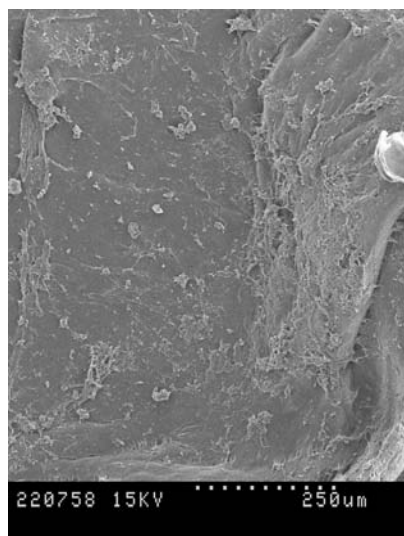


Figura 5.25 skf 32-4 ($T_w = 25^\circ\text{C}$ sense N2)

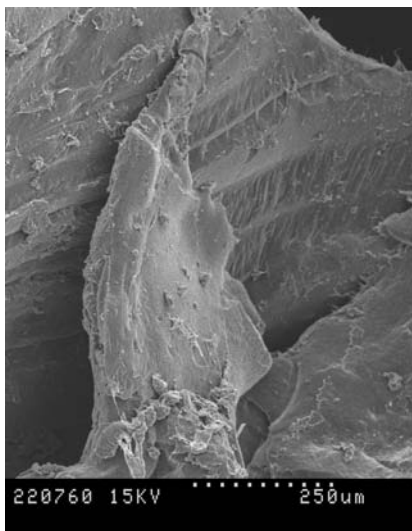


Figura 5.26 skf 33-9 (Tw=25°C amb N2)

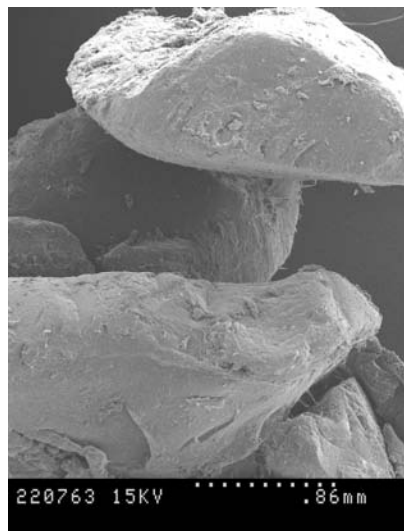


Figura 5.27 skf 33-9 (Tw=25°C amb N2)

Efectivament, en les imatges de microscòpia SEM (Figura 5.24 a la Figura 5.27) es pot veure que tenen estructura no porosa, excepte per petites cavitats aïllades en la Figura 5.24. Si s'observa la temperatura de processat es veu totes les mostres no poroses han estat processades per sota de la Tg.

Donat que les mostres no són poroses no han estat caracteritzades per porosimetria.

Mostres Poroses

Contràriament en tots els experiment realitzats a Tw=65°C, tant amb despressurització sense nitrogen com amb nitrogen, s'observa una major porositat, com es mostra en els experiments skf25 i skf29 de les figures següents.

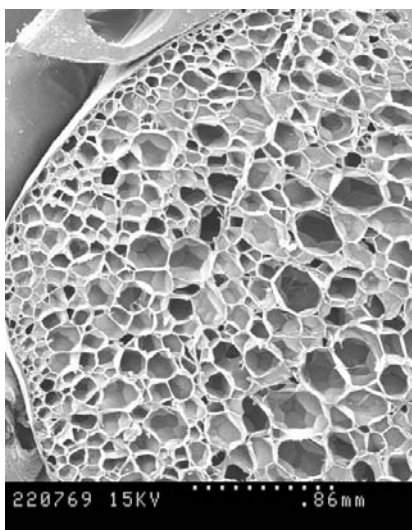


Figura 5.28 skf25-2 (Tw=65°C sense N2)

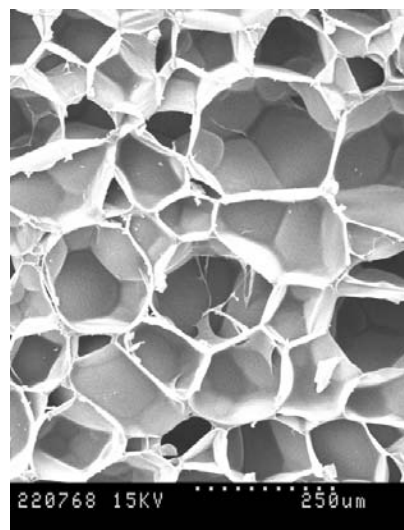


Figura 5.29 skf25-2 (Tw=65°C sense N2)

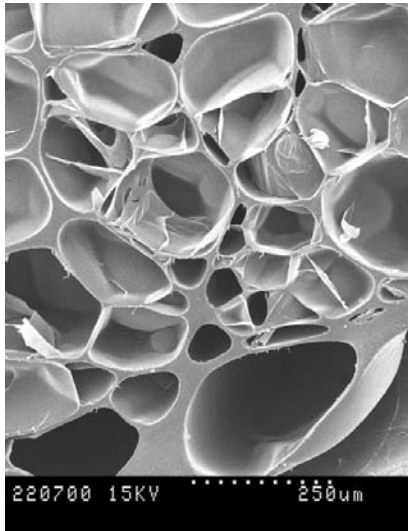


Figura 5.30 skf29-3 (Tw=65°C, amb N2)

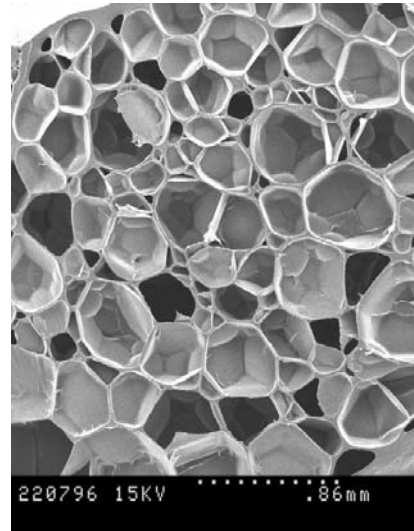


Figura 5.31 skf29-3 (Tw=65°C, amb N2)

En les mostres processades a 65°C de temperatura d'operació (Figura 5.28 a Figura 5.30) es pot observar una estructura on els porus van disminuint de diàmetre a mesura que ens acostem a la pell no porosa formant un gradient similar al que es pot observar en el grans metàl·lics formats en molts processos de solidificació en motlle. L'explicació a aquest fenomen bé donada per la disminució de la temperatura en el dipòsit a pressió quan es descomprimeix el freó, de manera que l'interior està més calent (menor viscositat que l'exterior)

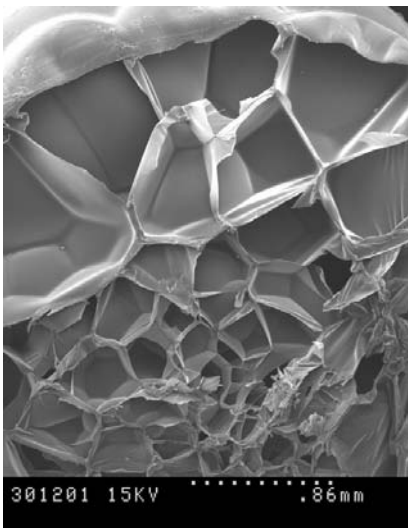


Figura 5.32 skf34-7 (Tw=72°C, amb N2)

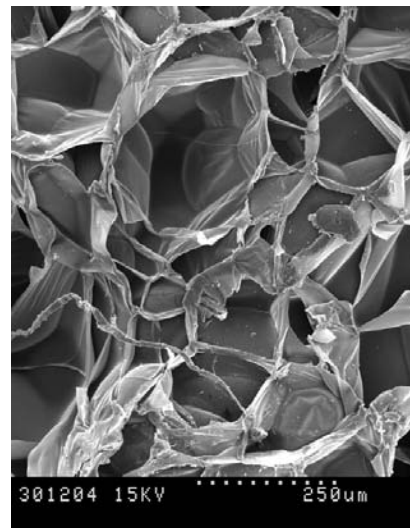


Figura 5.33 skf34-7 (Tw=72°C, amb N2)

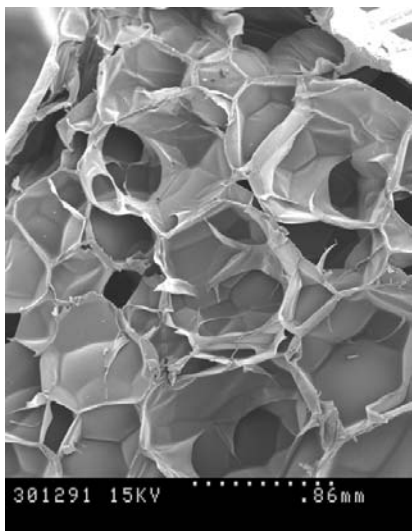


Figura 5.34 skf35-6 ($T_w=72^{\circ}\text{C}$, no N2)

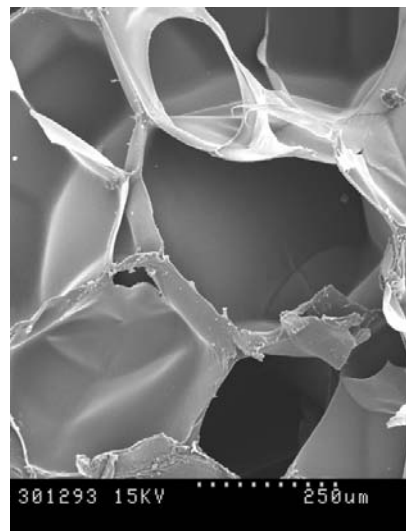


Figura 5.35 skf35-6 ($T_w=72^{\circ}\text{C}$, no N2)

La tendència presentada per les mostres processades a $T_w=65^{\circ}\text{C}$, no es seguida en els porus de les mostres processades a $T_w=72^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.33 a la Figura 5.35). Els porus adopten una estructura més caòtica i on els grans tendeixen a créixer molt en diàmetre al voltant de les parets de la pastilla.

Aquest inflament és degut a que la viscositat de la pastilla quan es processa a major temperatura disminueix, i provoca que al freó li sigui més favorable formar porus de major diàmetre, en lloc de nuclear nous porus. A més a més cal destacar que en la mostra pertanyent al experiment SKF35, els porus semblen no estar tan interconnectats com en la resta dels experiments.

En les imatges de SEM es pot veure una mida de porus comparable entre els experiments efectuats en la mateixa temperatura. Veient que per els experiments fets a major temperatura la mitjana creix situant-se en una mida màxima propera a 1 mm i amb regions on els porus són de diàmetre aproximadament 50 μm .

De la comparació de les mostres s'extrau que l'augment de la temperatura del dipòsit a pressió contribueix a tenir una estructura de porus més desordenada i heterogènia.

Variació de la massa dels PLA porosos amb el temps

En les imatges SEM de la Figura 5.24 fins a la Figura 5.35 s'observa la presència de porus tancats en moltes de les mostres. Per confirmar l'absència d'interconnexió entre els porus es varen realitzar estudis de variació de la massa de les mostres en el temps. La variació de la massa en el temps s'ha avaluat pesant les mostres quan surten del dipòsit de pressió i set dies més tard. En la Figura 5.36 es mostra el increment de massa relativa calculat amb l'equació següent .

$$\Delta m(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{Equació 5.1})$$

On:

- m_f és la massa de la pastilla en sortir del dipòsit de pressió o bé la massa després de set dies de ser processada segons correspongui.
- m_i es la massa de la pastilla abans de ser processada.

L'augment de massa es degut al freó que hi ha en la pastilla, de manera que avaluar el increment de massa, és conèixer la penetració i alliberació del freó en les pastilles de PLA.

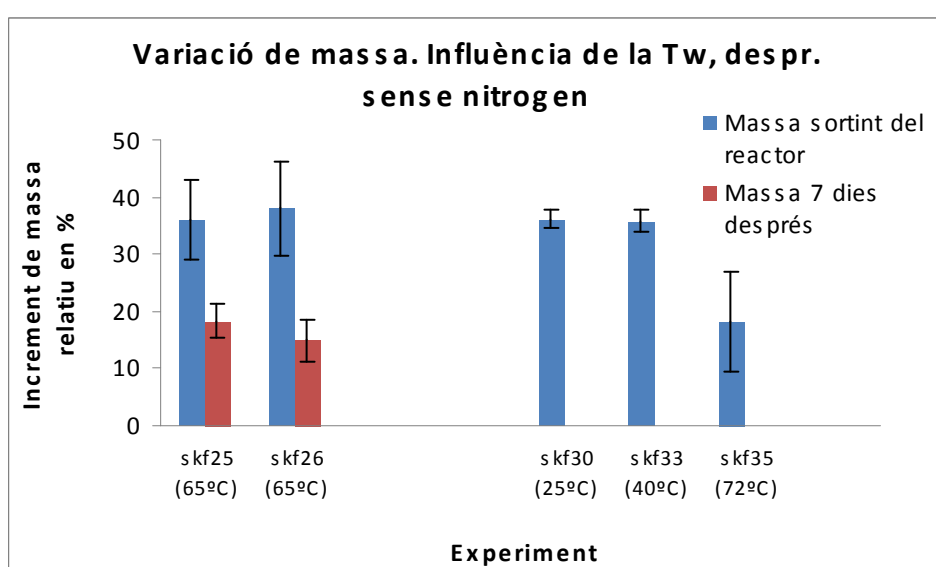


Figura 5.36 Augment percentual de la massa en experiments descomprimits sense nitrogen.

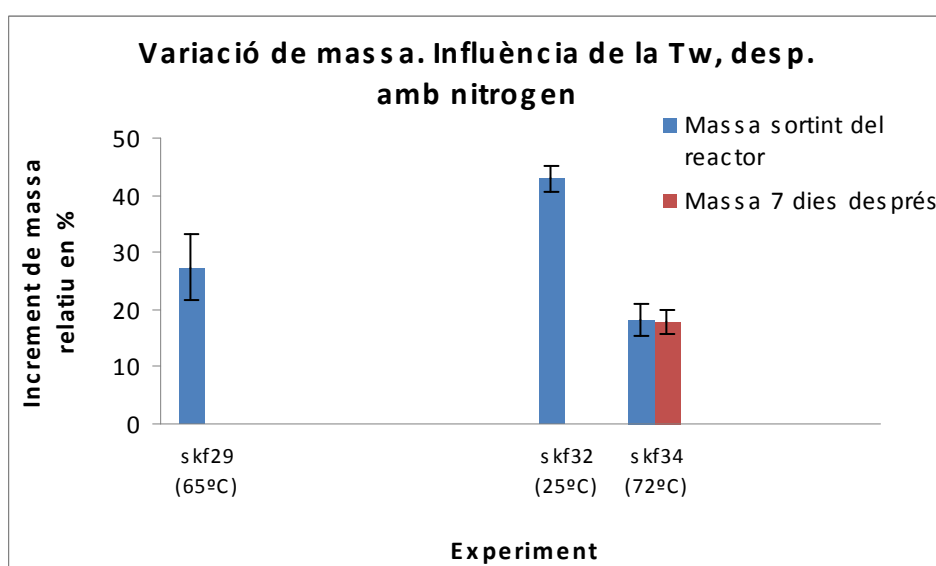


Figura 5.37 Augment percentual de la massa en experiments descomprimits amb nitrogen.

En els gràfics anteriors les diferents barres dels experiments tenen unes altures molt similars per tots els experiments excepte per skf 35 i el skf 34 que es van realitzar a 72°C de temperatura. En aquest cas la temperatura de processat T_w és superior a la temperatura de transició vítria i la més elevada de tots els experiments, això produeix que el polímer estigui menys viscos en la seva part amorfa i per tant afavoreix l'evacuació del freó difós.

La resta d'experiments es van realitzar a T_w per sobre de la T_g del polímer i també per sota. En tots els casos és manté la matriu polimèrica. De manera anàloga al que succeeix en el CO_2 , té l'efecte de disminuir la T_g del PLA, afavorint la difusió del freó en la matriu polimèrica .⁸

En l'estudi de el increment de massa no s'observa una diferència significativa entre els experiments on s'ha utilitzat nitrogen en la descompressió i en els que no se n'ha utilitzat (Figura 5.36 i Figura 5.37), així com tampoc canvis en la dispersió en l'experiment, com es visualitza en les barres de errors.

Estudi de la densitat aparent

Una altra propietat que ajuda a entendre la estructura del material és la densitat. En principi si suposem que l'heli penetra per tots els porus, les mostres haurien de tenir densitat igual o propera al material base. En la pràctica els porus poden estar tancats de manera que l'heli no hi penetri i per tant s'obtingui una densitat aparent inferior a la real. D'aquesta manera la densitat aparent, mesurada mitjançant el picnòmetre d'heli, es pot fer servir com un indicador de interconnectivitat del porus obtingut en el processat.

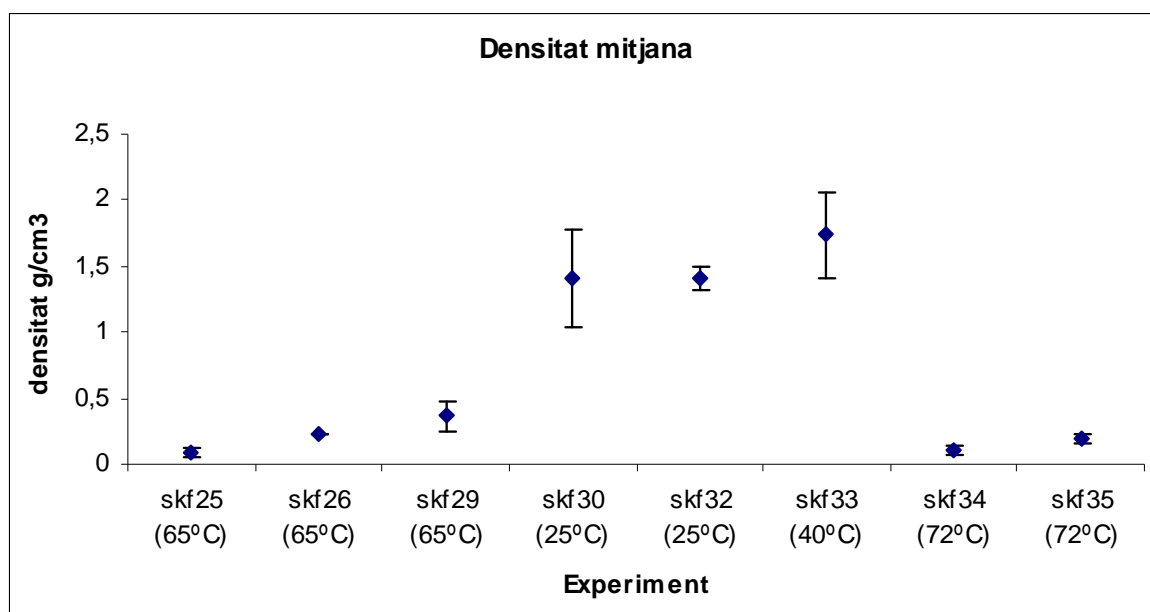


Figura 5.38 Gràfica de les densitats mitjanes pels diferents experiments, corresponents a la mitjana de les mostres obtingudes en cada experiment.

Donat que els porus tancats es troben plens de freó, les mostres que continguin freó ocluit en el seu interior, tindran una densitat aparent més petita, degut a que el freó és més dens que el polímer. En els experiments de $T_w=65^{\circ}\text{C}$ i $T_w=72^{\circ}\text{C}$ es pot veure que existeixen porus tancats. Tot i que hi ha diferències en el resultats, no es pot afirmar que la temperatura de processat tingui una influència crítica en la densitat en les mostres on la T_w és major que la T_g del material.

En l'observació de l'efecte de la temperatura sobre la densitat es pot veure un canvi de comportament del polímer en superar la temperatura de transició vítria ($T_g=57,63^{\circ}\text{C}$). En tots els casos en que no es supera la T_g la densitat del polímer es situa entorn del $1,5\text{ g/cm}^3$. Això es pot observar en els experiments SKF30 i 32 realitzats a 25°C i també en l'experiment SKF33 amb una temperatura de dipòsit a pressió de 40°C . Aquesta densitat pot indicar o que tots el porus estan interconnectats, o bé que la mostra és no porosa i per tant s'està mesurant la densitat del polímer sense inflar després del processat. No obstant a la vista dels resultats obtinguts per SEM les mostres són no poroses.

Estudi de la porositat

Com s'extrau dels paràgrafs anteriors, la picnometria per si sola no pot caracteritzar una mostra porosa. Per saber com són els porus de les mostres s'ha recorregut a l'assaig amb porosimetria de mercuri. Seguint la dinàmica utilitzada en la densitat en la Figura 5.39 està representada la porositat mitjana de les mostres obtingudes en els experiments recollits en la Taula 5.4

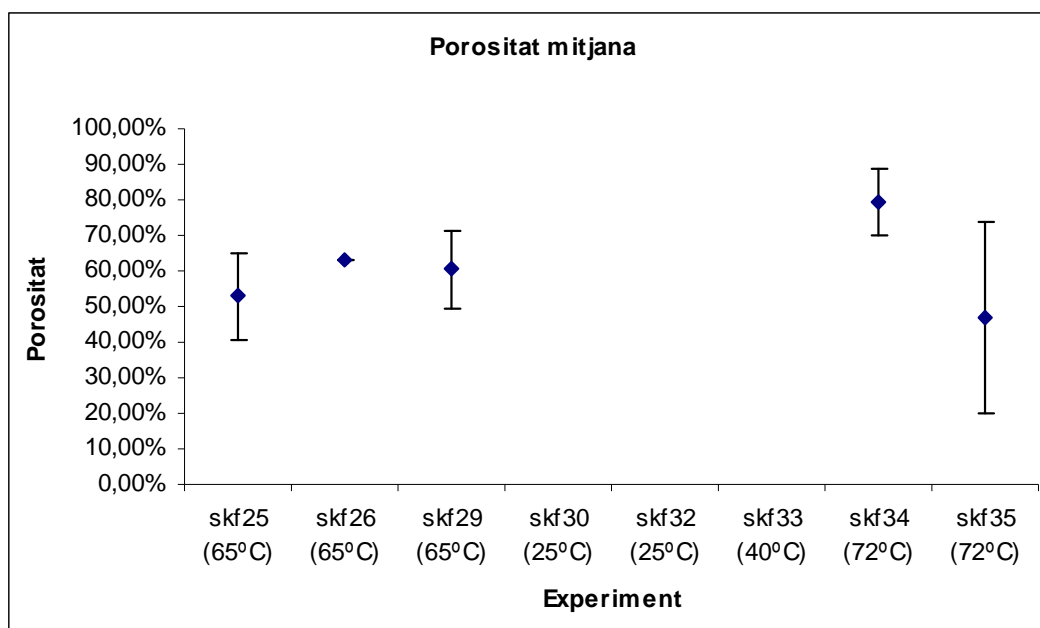


Figura 5.39 Gràfica de les porositats mitjanes pels diferents experiments.

En la Figura 5.39 no figuren les porositat de les mostres obtingudes a T_w inferiors a T_g ja que segons la observacions a ull nu i confirmades amb microscopi electrònic de rastreig s'ha comprovat que les mostres no són poroses.

En primer lloc es pot observar que l'experiment skf35 dona uns resultats discordants amb la resta de experiments realitzats, aquest punt es considera un aberrant i no es té en compte en la avaluació del gràfic.

En la Figura 5.39 s'aprecia que la porositat de les mostres no experimenta variació en augmentar la temperatura del dipòsit a pressió, sinó que es manté constant excepte per petites diferències durant el diferents assaig. Els resultats concorden amb les dades obtingudes per picnometria, on la densitat aparent no experimenta variació significativa a temperatures de processat T_w quan es supera la T_g . Els resultats són deguts a que en tenir el polímer per sobre la T_g la viscositat és prou baixa per deixar que el freó contingut en la mostra escumi el polímer.

Distribució mida de porus

Tot seguit es mostren les corbes de distribució de mida de porus corresponents a les porosimetries de les diferents mostres que es comenten posteriorment.

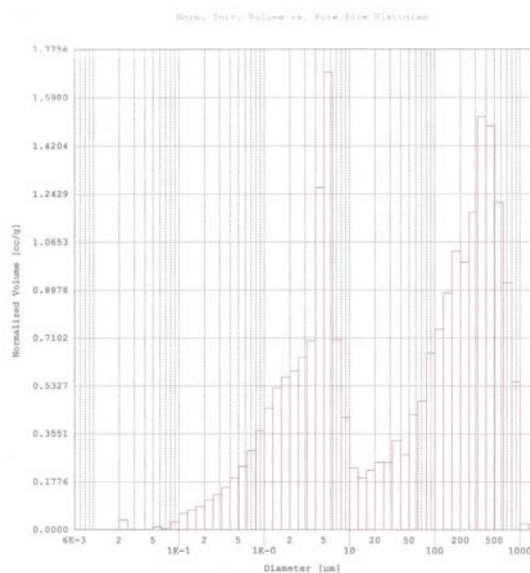


Figura 5.40 Distribució de porus de la mostra SKF25-6 ($T_w = 65^\circ\text{C}$, desp. sense N_2)

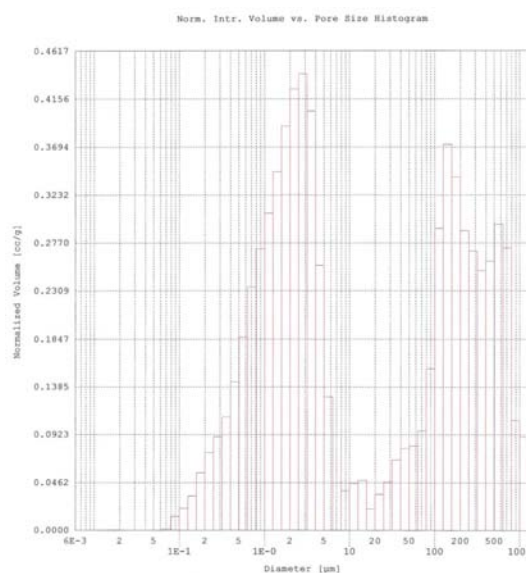


Figura 5.41 Distribució de porus de la mostra SKF26-6 ($T_w = 65^\circ\text{C}$, desp. sense N_2)

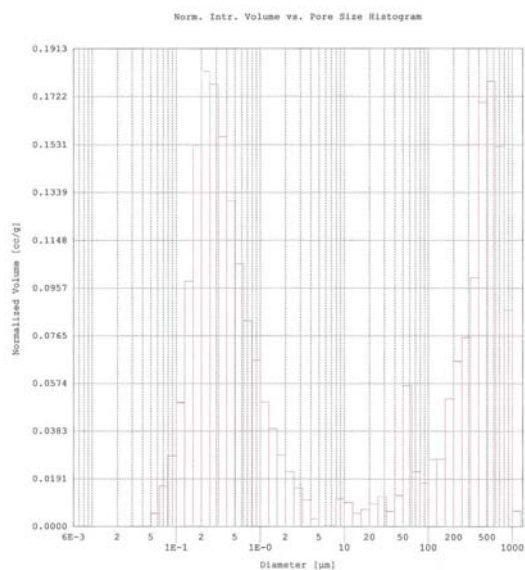


Figura 5.42 Distribució de porus de la mostra SKF29-5 bis (Tw=65°C desp. amb N₂)

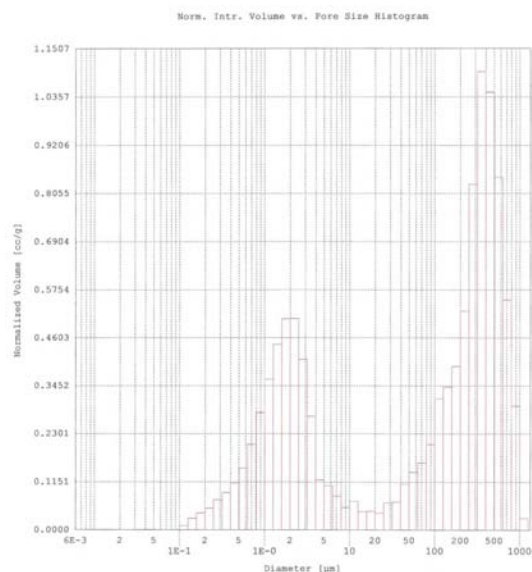


Figura 5.43 Distribució de porus de la mostra SKF34-3 (Tw=72°C desp. amb N₂)

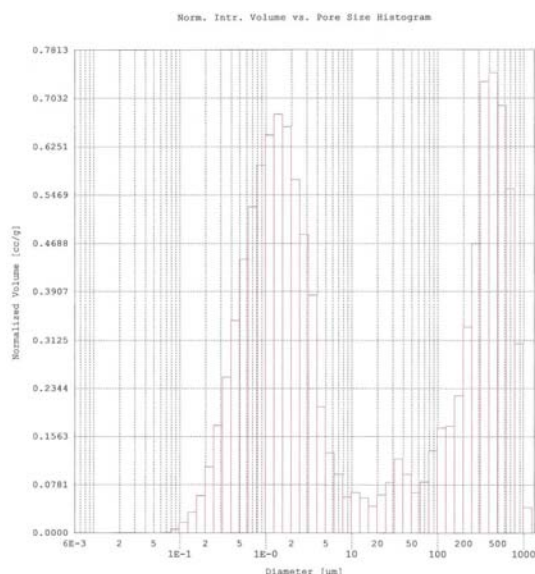


Figura 5.44 Distribució de porus de la mostra SKF35-6 bis (Tw=72°C, desp. sense N₂)

En les distribucions de mida de porus obtingudes per porosimetries de mercuri, els porus de les mostres es troben continguts en una distribució de diàmetres que presenta diversos pics característics i repetitius en tots els experiments realitzats, distribució bimodal.

- Experiment SKF 25 (Figura 5.40)

El primer dels pics té el seu màxim en les 500 μm, en el segon pic es troba un màxim en les 5 μm. Sent el primer dels pics el més important en volum normalitzat.

- **Experiment SKF 26 (Figura 5.41)**

El primer dels pics té el seu màxim en les 200 μm , en el segon pic es troba un màxim en les 2 μm . En aquest cas el volum normalitzat introduït no denota una contribució diferent en cap els pics. Això pot ser la raó que provoqui un augment en la porositat del material.

- **Experiment SKF 29 (Figura 5.42)**

En la mostra bis del SKF29-5 el pic situat en les 500 μm ha augmentat i es situa en distribució en rang comparables a la posició 4, pel que fa a la zona d'altres pressions el màxim de pic es troba en les 0,2 μm .

- **Experiment SKF 34 (Figura 5.30)**

El primer dels pics té el seu màxim en les 400 μm , en el segon pic es troba un màxim en les 3 μm . La majoria del volum de mercuri introduït ho ha fet en la fase d'altres pressions corresponent a les 500 μm .

- **Experiment SKF 35 (Figura 5.44)**

En la mostra bis del SKF35-6 conté dos pics un en les 500 μm i l'altre al voltant de les 2 μm , sent aquest el rang on s'hi introdueix la majoria del mercuri i per tant la mida de porus dominant.

Comparant les distribucions en conjunt es posa de manifest que l'augment de la temperatura provoca una distribució de porus més ampla.

5.3.2. Preparació de PLA poros partint de mostres pretractades en forn. Efecte de la temperatura de pretractament.

Els resultats descrits en l'apartat 5.1.3 mostren en la microestructura inicial de les pastilles de PLA una dependència de la temperatura de pretractament del forn. En el present apartat s'han fet pastilles a 3 temperatures diferents i s'han processat a les mateixes condicions per veure com la temperatura de pretractament, i per tant la microestructura inicial de les pastilles de PLA afecta el producte final.

1. 70°C (temperatura per sobre la temperatura de transició vítria i inferior al inici de la fusió). Es processa en el experiment skf 41.(veure Taula 5.4)
2. 100°C (Temperatura inici de la fusió). Es processa en el experiment skf 42. (veure Taula 5.4)
3. 150°C (Temperatura final de transformació). Es processa en el experiment skf 44-47; tot i que per tenir una màxima repetibilitat de la resta de variables es compara l'experiment skf44. (veure Taula 5.4)

Els experiments s'han realitzat en el dipòsit de 300 ml a una $T_w=65^\circ\text{C}$ i una $P_w=25\text{bar}$, Pel que fa a la descompressió en tots els experiments comparats s'ha fet sense nitrogen i amb una duració equivalent.

Estudi morfologia SEM

Les fotografies obtingudes amb el microscopi electrònic d'escombrat es mostren tot seguit.

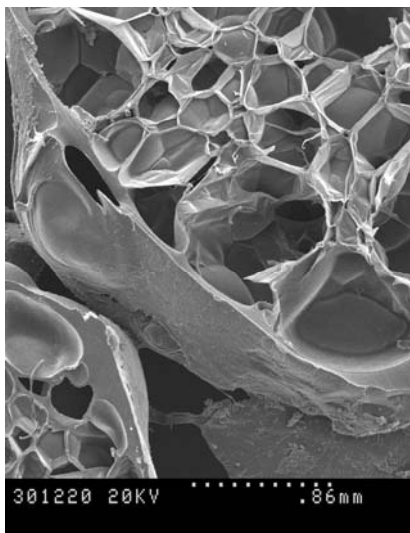


Figura 5.45 skf41-6 (pretractament a 70°C)

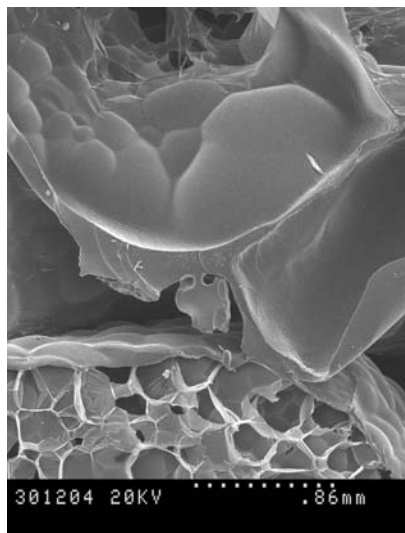


Figura 5.46 skf44-6 (pretractament a 150°C)

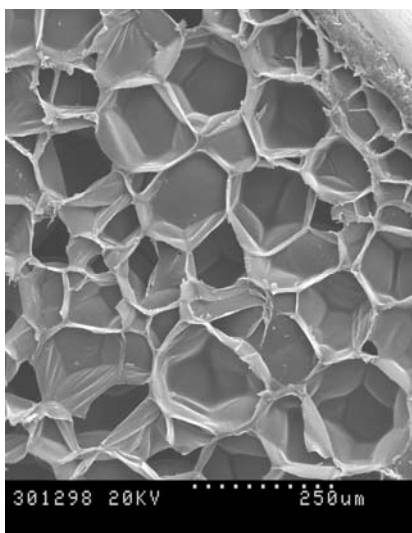


Figura 5.47 skf42-6(pretractament a 100°C)

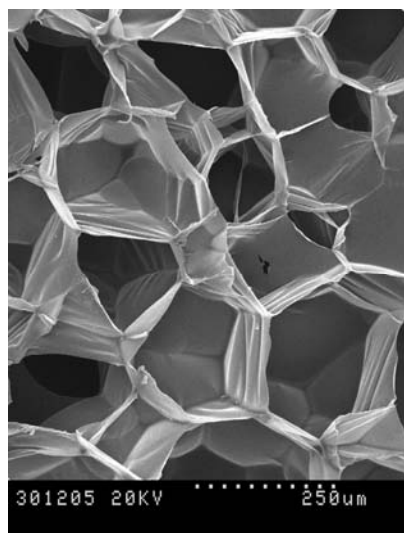


Figura 5.48 skf43-4 (pretractament a 100°C)

En les figures de SEM es pot veure que les mostres pretractades a major temperatura, tenen una estructura amb porus més grans del tipus bombolla i porus més petits barrejats en la seva microestructura (Figura 5.46). Són per tant, són mostres molt heterogènies que presenten bombolles tancades i també tenen zones de porus ben interconnectats com es pot veure en la Figura 5.48. Aquestes mostres no presenten gaire volum sense escumar.

En la mostra skf41 es veuen zones on hi ha grans creixements de bombolles al costat de parets de gra no poroses amb molt d'espessor (Figura 5.45). Tot i que també existeixen zones amb estructura de grans de diàmetre adequat, aquests tenen una gran fracció de porus no interconnectats, mostrat en la Figura 5.47.

Variació de la massa del PLA porós pretractat amb forn a diferents temperatures

En la Figura 5.49 es mostra l'increment de massa de les pastilles en sortir del reactor i la massa residual 7 dies després. Per calcular els valors del gràfic següent s'ha fet servir el mateix procediment que en l'apartat 5.3.1.

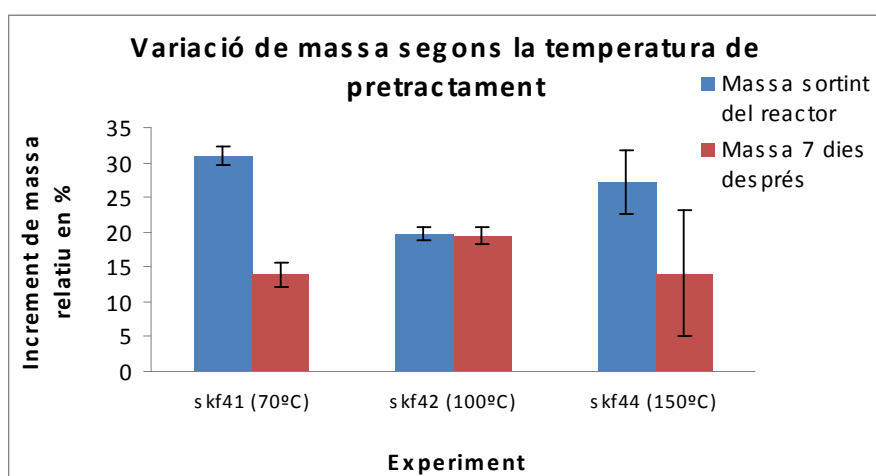


Figura 5.49 Variació de massa en experiments efectuats amb pastilles conformades en forn a diferents temperatures.

Segons es veu en els resultats del gràfic anterior la temperatura de pretractament no té una influència significativa en l'increment de massa residual. Pel que fa a l'increment de massa quan les mostres surten del dipòsit de pressió es comprova que l'augment de la temperatura de pretractament no provoca un increment de difusió de freó en el material, Això concorda amb els resultats vistos en apartats, inclús en les mostres no inflades hi ha hagut increment de massa.

Estudi de la densitat aparent

A continuació es mostren les densitats mitjaneres obtingudes en els experiments amb mostres sotmeses als diferents pretractaments descrits anteriorment.

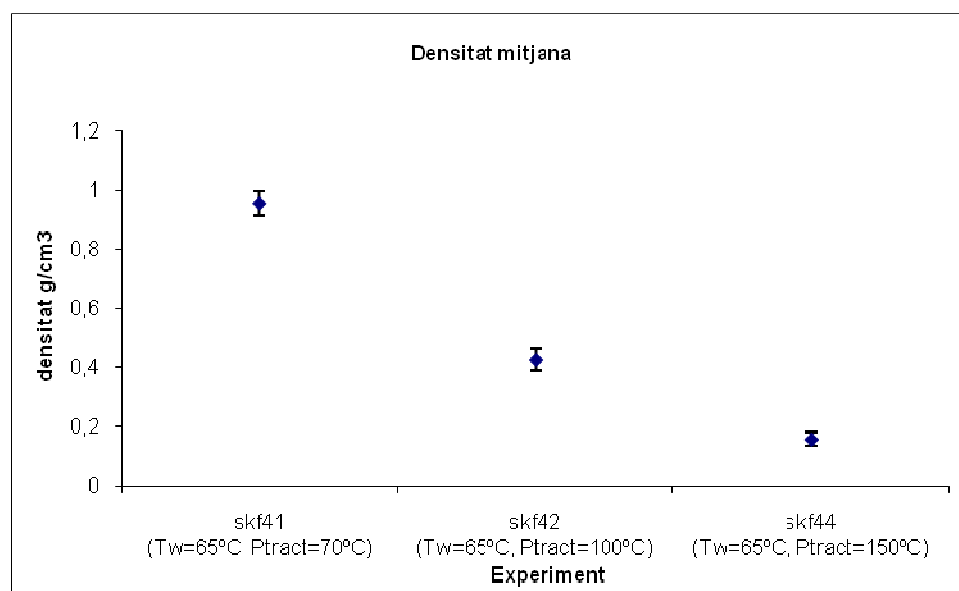


Figura 5.50 Densitat mitjana de les mostres pretractades en forn a diferents temperatures.

La Figura 5.50 denota que la temperatura de pretractament té una relació clara amb la densitat de cada experiment i també en la repetibilitat en les diferents posicions del experiment com es dedueix de les barres d'error. La densitat baixa a mesura que augmenta la temperatura de processat ja que en tenir menys cristalls en la mostra el freó, pot crea porus més grans (tipus bombolla), que són porus tancats. A més a més en els experiments fets a temperatures més baixes hi ha grans que no s'inflen, segons inspecció visual. (Figura 5.51 i Figura 5.52)

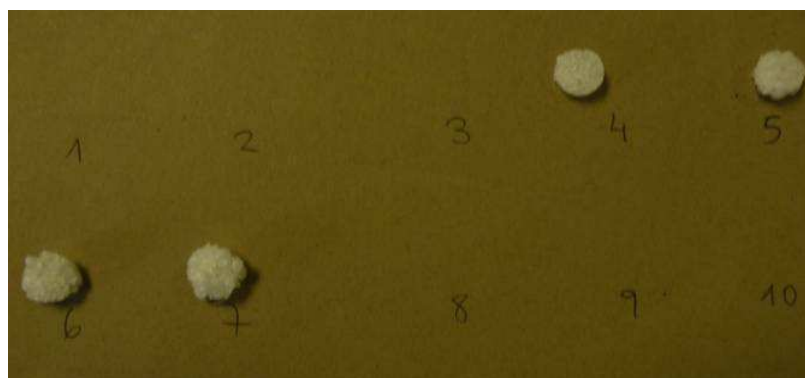


Figura 5.51 Mostres de l'experiment skf41

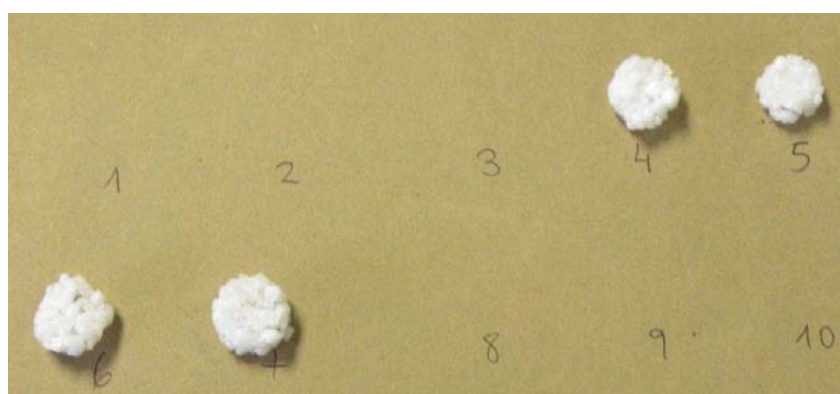


Figura 5.52 Mostres de l'experiment skf42

Estudi de la porositat

S'han realitzat estudis de porosimetria en les mostres amb pretractament exposat anteriorment, per tal de comprovar si l'evolució de la densitat es reproduïx en el grau de porositat. D'aquesta manera es pretén veure si la temperatura de pretractament té una influència directa sobre la porositat del material.

Seguint la dinàmica utilitzada en la densitat a continuació s'exposa una gràfica de les porositats mitjanes dels experiments.

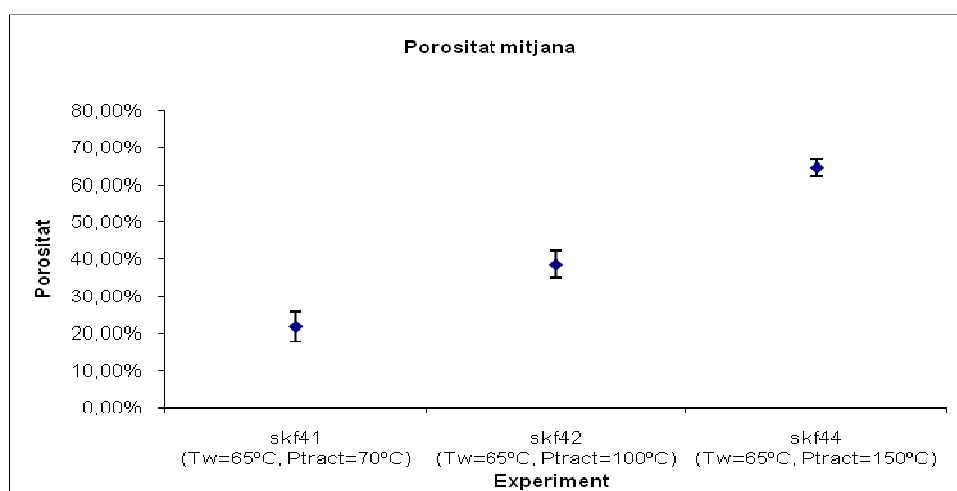


Figura 5.53 Gràfic de porositat mitjana dels experiments amb mostres pretractades en forn a diferents temperatures.

En el gràfic es pot veure un increment de la porositat a mesura que augmenta la temperatura de processat, seguint doncs la tendència mostrada en la densitat. També seguint la línia de la densitat les barres d'error es van fent més petites fruit d'una major homogeneïtat en les diferents mostres del mateix experiment.

Distribució mida de porus

Tot seguit es mostren les corbes de distribució de mida de porus corresponents a les porosimetries de les diferents mostres que es comenten posteriorment.

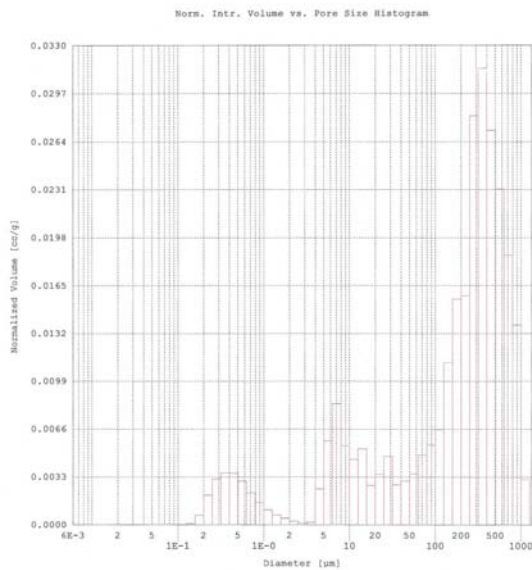


Figura 5.54 Distribució de porus de la mostra skf41-6 (pretractament a 70°C)

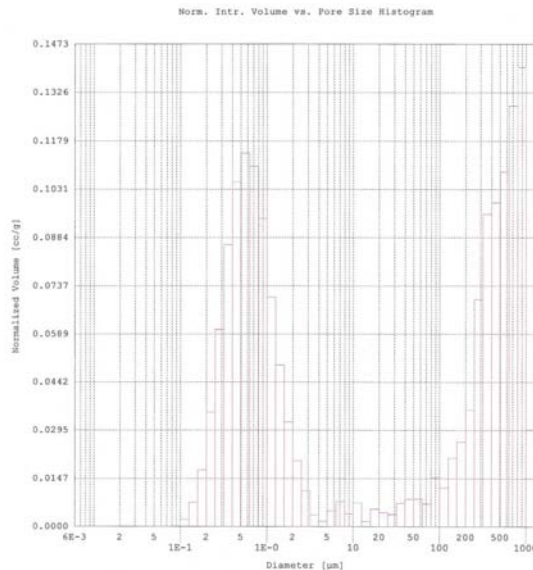


Figura 5.55 Distribució de porus de la mostra skf42-7 (pretractament a 100°C)

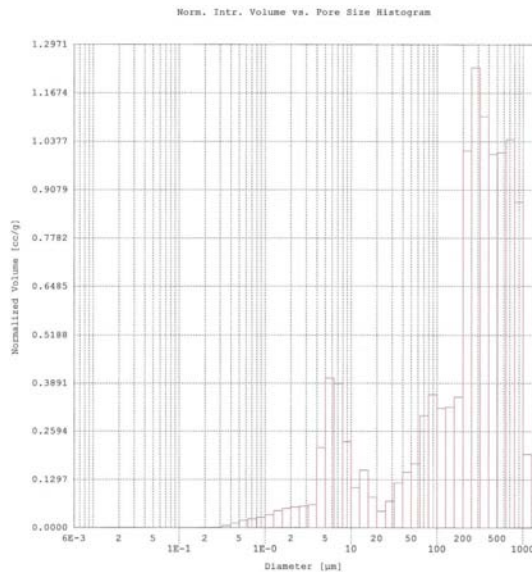


Figura 5.56 Distribució de porus de la mostra skf44-6 (pretractament a 150°C)

En observar les figures anteriors, destaca que les diferències de volum de mercuri introduït en les diferents mostres són d'un ordre de magnitud. Tot i així el volum introduït es molt més petit que els resultats obtinguts en les mostres de l'apartat 5.3.1. En la Figura 5.56 es pot observar que gairebé tot el mercuri (poc volum normalitzat) ha estat introduït en la zona d'altres pressions i confirma doncs les apreciacions fetes a simple vista, on es veia inflament només en alguns grans i amb tendència a formar bombolles. Aquesta tendència és la que segueixen també la resta de mostres (Figura 5.54 i la Figura 5.55)

5.3.3. Preparació de PLA porós partint de mostres pretractades en forn. Influència de la temperatura de processat T_w .

En l'apartat 5.1 (Caracterització dels materials de partida: Comportament tèrmic i morfologia.) s'ha observat la importància que té el pretractament en la microestructura del polímer. S'ha posat de manifest que a més a més de la temperatura vítria existeix una temperatura de fusió superada la qual les pastilles obtingudes tenen una estructura amorfa completament. (Figura 5.17).

En la preparació en placa calefactora la temperatura que s'assoleix no es controlada, i per tant es un mètode poc robust, on segons les observacions fetes en les figures de DSC (Figura 5.9, Figura 5.11 i Figura 5.12) la microestructura de les pastilles conté tan fase amorfa com cristal·lina.

En la preparació en forn s'ha pogut obtenir una temperatura controlada durant tot el temps en temperatura i per tant controla la microestructura present en el polímer després del pretractament (Figura 5.15 i Figura 5.17).

Aquest apartat compara experiments fets a diferents condicions de T_w fets amb pastilles amb pretractament al forn a 150°C (microestructura amorfa) per comprovar si es manté la tendència observada en les pastilles preparades en placa calefactora. (microestructura semi cristal·lina).

Estudi de la morfologia mitjançant SEM

Les fotografies obtingudes amb el microscopi electrònic de escombrat mostren la morfologia de les pastilles de PLA totalment amorf després de ser processades a $T_w=65^{\circ}\text{C}$. De manera que es pretén observar les diferències amb les mostres processades a la mateixa temperatura però amb pretractament amb placa calefactora.

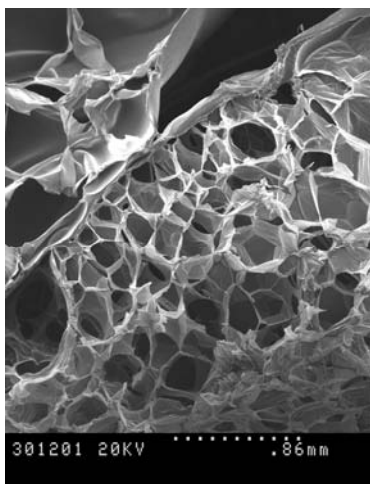


Figura 5.57 skf43-4 ($T_w=65^{\circ}\text{C}$ desp. sense N_2)

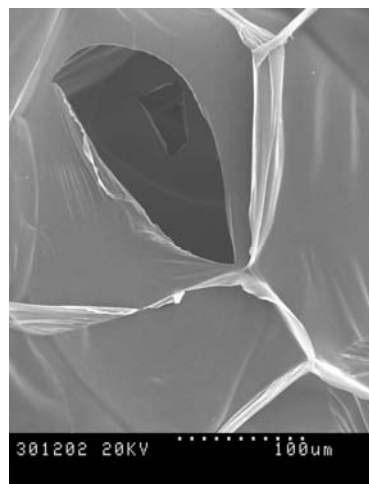


Figura 5.58 skf43-4 ($T_w=65^{\circ}\text{C}$ desp. amb N_2)

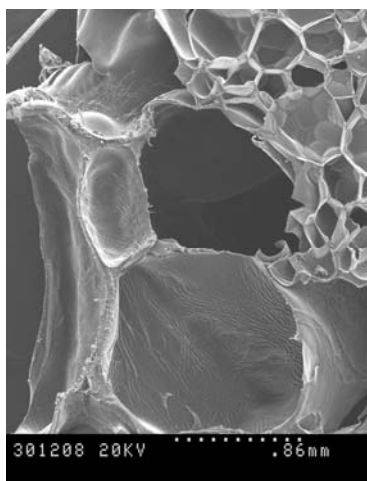


Figura 5.59 skf 45-6 (Tw=65°C desp. amb N₂)

En les imatges de microscòpia SEM es veu que les mostres sotmeses a pretractament en forn tendeixen a tenir porus més grans i bombolles, com s'observa al comparar la Figura 5.57, Figura 5.59 i Figura 5.28. De la comparació de les mostres es pot extraure que els cristalls ajuden a fixar la mida de porus i a tenir una estructura més homogènia.

Variació de la massa del PLA porós pretractat a 150°C en forn segon la Tw.

En la Figura 5.60 es mostra l'augment de massa en traure les pastilles del dipòsit a pressió i l'increment de massa remenant transcorreguts 7 dies de l'experimenten l'increment de massa s'ha calculat fent servir l'equació:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{Equació 5.1})$$

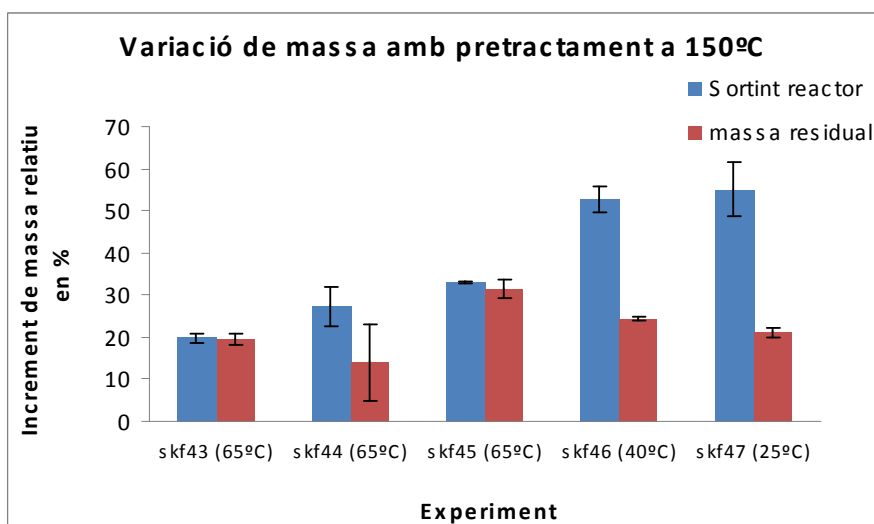


Figura 5.60 Variació de massa en experiment efectuat amb pastilles conformades en forn a 150°C

En primer lloc cal comentar que en el gràfic es posa de manifest que les mostres dels experiments acumulen una gran quantitat de freó residual. Sobretot en les mostres processades a $T_w = 65^\circ\text{C}$ (Skf 43 i skf 44). Seguint el raonament del apartat 5.3.1 això és indicatiu de què la mostra té una gran quantitat dels porus tancats d'on el freó no pot escapar.

En aquest gràfic en contraposició a la Figura 5.36 les mostres dels experiments efectuats per sota la T_g mostra un increment de massa molt major en sortir del dipòsit a pressió, tot i que després tenen masses residuals similars i per tant el mateix contingut de porus tancat. Aquest fet es deu a que el polímer té una viscositat molt alta i el freó té una major dificultat per escapar de l'estructura del polímer.

Les mostres d'aquests dos experiment continuaven el seu inflament fora del dipòsit a pressió, fet que indica que afecta en pesar-les; en canvi en les mostres amb pretractament en placa calefactora no s'ha creat porositat en les mostres processades per sota de la T_g (Figura 5.24 a Figura 5.27).

Estudi de la densitat aparent

A continuació es mostra les densitats mitjanes obtingudes en els experiments amb mostres sotmeses a pretractament a 150°C en forn durant 15 minuts.

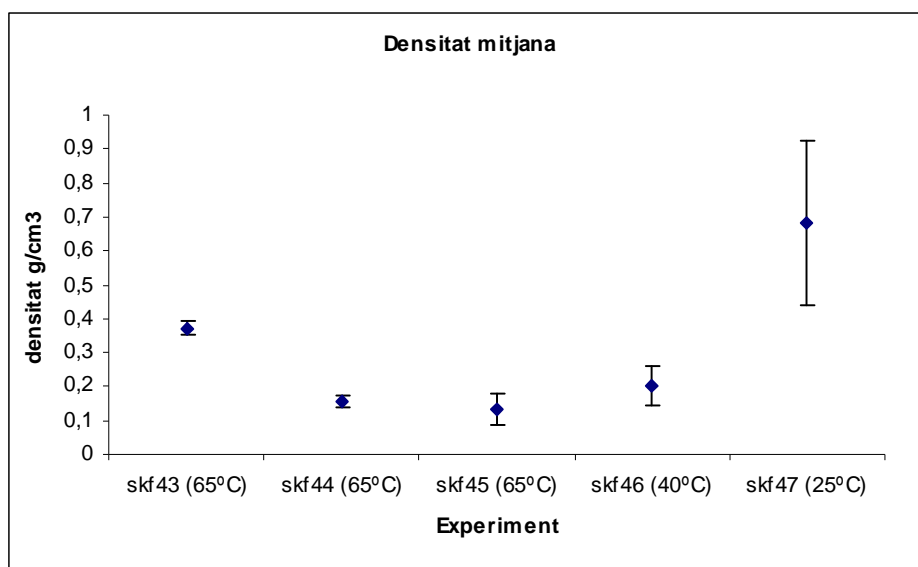


Figura 5.61 Densitat mitjana de les mostres pretractades en forn.

En la Figura 5.61 es veu que no hi ha diferència significativa entre les mostres pretractades amb un o altre mètode quan són processades a temperatura superior a la T_g .

En canvi quan la temperatura, T_w , és inferior a la T_g la gràfica mostra que les pastilles de PLA sotmeses a pretractament en forn per sobre de 150°C , sense estructura cristal·lina, tenen una densitat molt menor que la observada en les pastilles en pretractament en placa calefactora.

Estudi de la porositat

Com en l'apartat 5.3.1, s'utilitza la porosimetria per complementar els resultats de pícnometria. En les mostres dels experiments skf46 i skf47 no s'ha realitzat la porosimetria degut a que la seva microestructura conte porós de diàmetre que superen el rang de mesura de la tècnica utilitzada.

Seguint la dinàmica utilitzada en la densitat a continuació s'exposa una gràfica de les porositats mitjanes dels experiments.

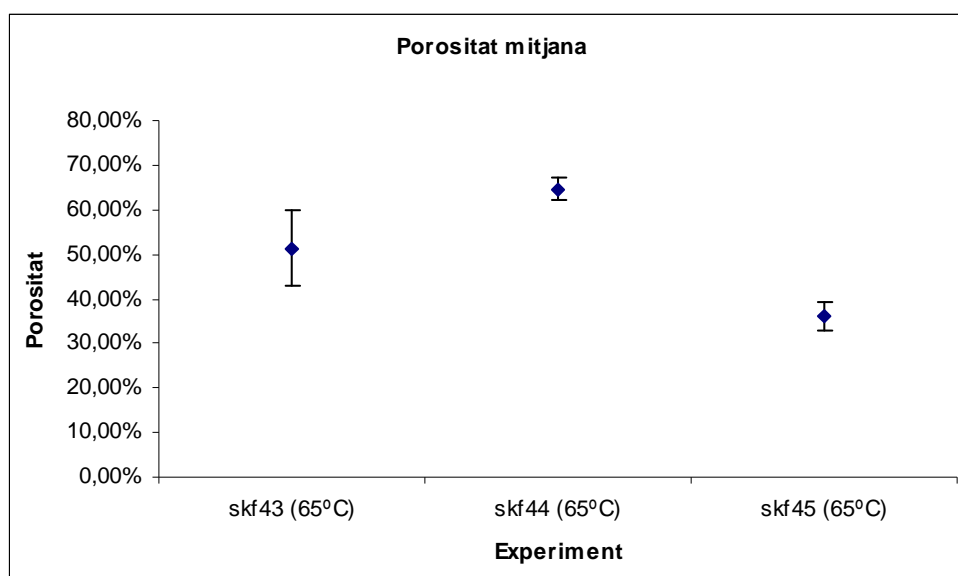


Figura 5.62 Gràfic de porositat mitjana dels experiments amb mostres pretractades en forn a 150°C .

En la porosimetria s'observa una gran dispersió de porositat tant entre experiments com en el mateix experiment segons mostren les barres d'error.

En la porositat de la mostra SKF45 (Figura 5.62) la porositat és molt baixa, dada que indica que té una estructura amb molts porus tancats. El paràmetre diferencial és l'ús de nitrogen, ja que el temps de descompressió i la resta de paràmetres d'operació no presenten canvis amb els altres dos experiments, per tant el nitrogen ha provocat que les pastilles s'inflin però que degut a la baixa viscositat del polímer i el desequilibri energètic entre el freó difós en les pastilles i l'exterior, no s'obri pas cap al exterior..

Distribució mida de porus

Tot seguit es mostren les corbes de distribució de mida de porus corresponents a les porosimetries de les diferents mostres dels experiments skf43, skf44 i skf45, que es comenten posteriorment.

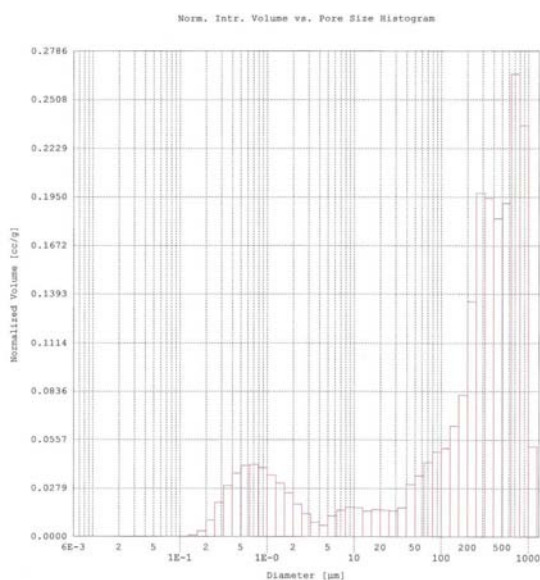


Figura 5.63 Distribució de porus de la mostra skf43-7 ($T_w=65^\circ\text{C}$ desp. Sense N_2).

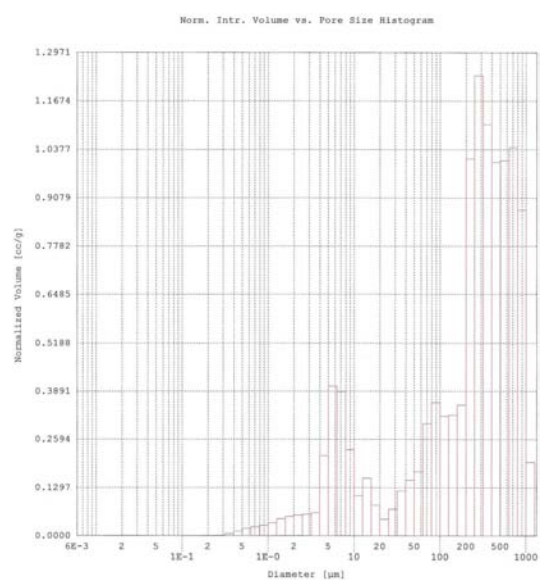


Figura 5.64 Distribució de porus de la mostra skf44-6 ($T_w=65^\circ\text{C}$ desp. Sense N_2).

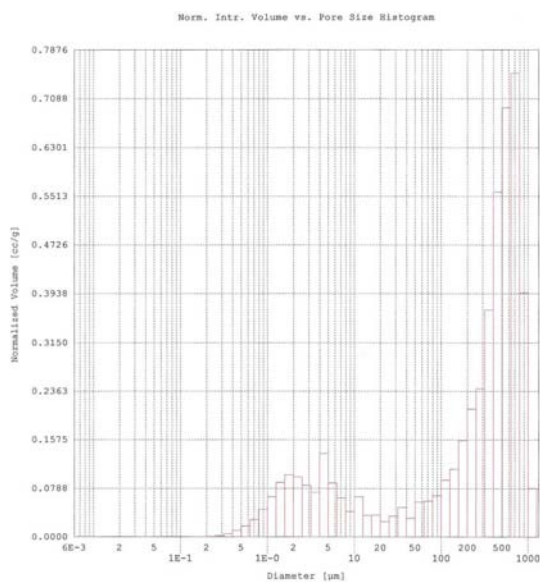


Figura 5.65 Distribució de porus de la mostra skf45-6 ($T_w=65^\circ\text{C}$ desp. amb N_2).

Tot i que les mostres continuen sent bimodals, aquesta tendència que era clarament marcada en les mostres conformades en placa calefactora, ha quedat molt reduïda. Els experiments skf 43 i skf 45 tenen una distribució molt similar a diferència del skf 44.

La causa d'aquest resultat és que en els experiments skf 43 i skf 45 s'han donat un temps de descompressió molt més llarg que en el skf 44. (Taula 5.4).

En totes les figures anteriors es pot veure un perfil de diàmetre de porus equivalent, on hi ha un gran pes de porus de mida pròxima a 1 mm. En aquest cas a més a més i donat les imatges de SEM que es presenten a continuació, és possible que hi hagi porus fora del rang de mesura de la tècnica.

5.3.4. Preparació de PLA porós. Utilització de nitrogen per a desplaçar el freó.

La utilització de nitrogen per a la descompressió és un paràmetre que afecta directament al perfil de pressions que es produeix en la descompressió.

En cas de no utilitzar-se nitrogen, en obrir la vàlvula V6 (Figura 4.5), es produeix una davallada sobtada de la pressió de freó dins del dipòsit a pressió fins assolir la pressió d'equilibri líquid-vapor. La caiguda de pressió és molt ràpida ja que el volum de freó evacuat és molt petit. La pressió de l'equilibri líquid-vapor es manté fins que tot el líquid contingut en el dipòsit a pressió es evacua, seguidament la pressió del dipòsit a pressió va caient gradualment fins a igualar la pressió atmosfèrica.

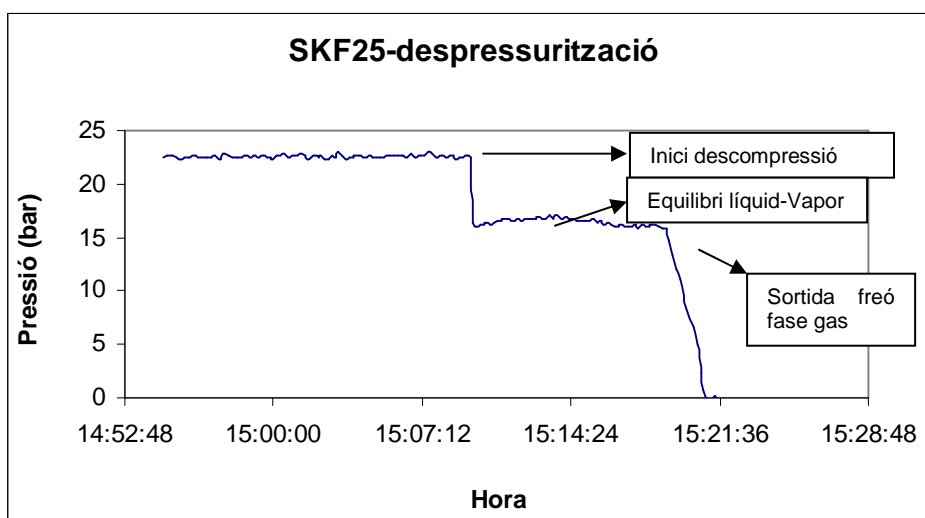


Figura 5.66 Descompressió del dipòsit a pressió sense nitrogen comprimit.

En aquest sentit la utilització de la descompressió amb nitrogen possibilita que durant tot el temps de la descompressió la pressió sigui constant. Les diferents posicions de les pastilles de l'experiment es descomprimeixen seguint un perfil igual; per tant els resultats obtinguts haurien d'ésser més homogenis dins del mateix experiment.

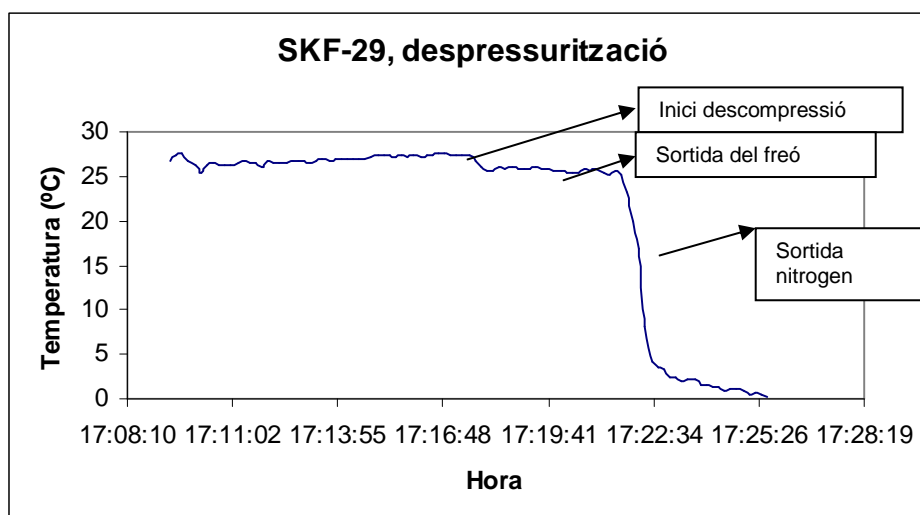


Figura 5.67 Descompressió del dipòsit a pressió utilitzant nitrogen comprimit.

En les figures Figura 5.66 i Figura 5.67 es pot veure els efectes descrit en els paràgrafs anteriors. En la primera de les imatges s'observa l'equilibri líquid-vapor situat en 16bar, en canvi en la segona la línia de pressió és constant fins que comença a baixar fins a la pressió atmosfèrica. La petita diferència que es veu en la Figura 5.67 en les 17:17, és deguda a la inexactituds en la regulació de la pressió de nitrogen.

A continuació es mostren fotografies de dos experiments realitzats a la mateixa T_w , un utilitzant el nitrogen i l'altre sense utilitzar nitrogen.



Figura 5.68 A dalt fotografia del experiment SKF34 ($T_w = 72^\circ\text{C}$ desp. amb N_2) i a sota fotografia del SKF35 ($T_w = 72^\circ\text{C}$ desp. sense N_2)

Les pastilles de PLA processades utilitzant descompressió amb nitrogen mostren una major fragilitat al tacte. Les imatges de microscopi SEM permeten observar com la utilització del nitrogen dóna lloc a uns porus amb major regularitat de diàmetre i forma, Figura 5.29, Figura 5.30, Figura 5.33 i Figura 5.35. També es pot observar una menor importància de dominis de porus diferents, en especial entre les Figura 5.28 i Figura 5.31.

En l'estudi de l'increment de massa no s'observa una diferència significativa en els experiments on s'ha utilitzat nitrogen en la descompressió (Figura 5.36 i Figura 5.37), així com tampoc canvis en la dispersió en l'experiment, com es visualitza en les barres d'errors.

Pel que fa a la densitat i a la porositat mitjana tampoc s'observen canvis deguts als efectes del nitrogen (Figura 5.38 i Figura 5.39).

En l'estudi del diàmetre de porus obtingut per porosimetria es veu que la bimodalitat de la distribució és més accentuada en les mostres sotmeses a descompressió amb nitrogen. (Figura 5.40, Figura 5.42, Figura 5.43, Figura 5.44). Les mostres en les que s'ha utilitzat nitrogen mostren uns pics de menys amplitud i tendeixen a no tenir porus de diàmetre entremig dels dos pics.

6. Impacte ambiental del processat de les pastilles de PLA per obtenir material porós

En la Taula 1.1 mostra que les diverses tècniques de processat de polímers porosos utilitzen metodologies que poden tenir un major o menor impacte ambiental. En la taula es pot observar que en molt casos s'utilitzen dissolvent orgànics. En la tècnica d'emmotllament per solvent s'utilitzen 5 ml de cloroform per processar 0,035g de PLLA¹³, si es fa el càlcul a escala industrial per processar una tona de material s'utilitzarien 142m³ de cloroform.

Els dissolvents orgànics són evaporats després del processat, ja que el producte final no en pot contenir. La recuperació del dissolvent després de l'evaporació es costosa des d'una visió tècnica i també econòmica. A més a més tant durant l'evaporació i la eventual recuperació posterior està implicada una despesa energètica important.

En el procés de escumat utilitzant freó no s'utilitza cap dissolvent orgànic. Tot i que el freó que s'utilitza té un alt potencial d'efecte hivernacle, aquest es recupera en la seva totalitat mitjançant recompressió, de manera que la contribució a l'impacte ambiental ve donada pel consum energètic de processar el material. A continuació es presenta una taula detallant el consum energètic de cada operació. Les dades estan referides a processar 10 pastilles que és la capacitat del dipòsit a pressió. Els valors de consum s'han mesurat amb potenciòmetre suposant les següents condicions:

- El freó es comprimeix a 20 bar.
- La bomba de freó es refrigera a 10°C.
- L'addició de freó es fa a 35ml/min fins a omplir de líquid tot el reactor i es canvia 5ml/min.
- Temperatura d'operació és de 65°C.
- En la recuperació del freó es torna a comprimir fins a 10bar.

Descripció	Consum
Pretractament tèrmic	100±10 Wh
Pressurització de la bomba	4,52±0,09 Wh
Refrigeració de la bomba	200±2 Wh
Pressurització del dipòsit	6,53±0,15 Wh
Escalfament del dipòsit a pressió	150±10 Wh
Mantenir temperatura	320±10 Wh
Recuperació del freó	2,25±0,09 Wh
Total	785,58±32,33 Wh

Taula 6.1 Consum energètic de cada experiment

Com es pot veure la despesa energètica és molt petita degut a que en el procés no estan implicades altes pressions de compressió i les temperatures de treball no s'allunyen gaire de la temperatura ambient.

Segons informació extreta de la subministradora elèctrica sobre la procedència de la electricitat en la nostra zona geogràfica equivaldria a emetre $0,29 \pm 0,02 \text{ kg}$ de CO_2 i $0,38 \pm 0,02 \text{ mg}$ de residus radioactius.¹⁴

Cal tenir en compte que en el cas estudiat s'ha treballat amb un procés de laboratori i que en fer un escalat industrial es podria optimitzar el procés de manera que tingués una major eficiència energètica.

7. Cost econòmic del projecte

7.1. Hores de Dedicació per l'elaboració de l'estudi

Codi	Descripció	Parts Iguals
1.1	Estudi previ del 'estat de l'art	20
1.2	Estudi anàlisi de fases	35
1.3	Realització de l'experiment	45
1.4	Caracterització de les mostres	50
1.5	Avaluació dels resultats obtinguts	50
1.6	Estudi valoració econòmica i conclusions	20

7.2. Hores Dedicades a l'Edició de l'Estudi

Codi	Descripció	Parts Iguals
2.1	Folis destinats a versions provisionals i inacabades de l'estudi, (per ser corregides), i per a la versió definitiva.	500
2.2	Memòria USB	1
2.3	Tòner de l'impressora.	1
2.4	Hores de dedicació per la elaboració de la memòria.	100
2.5	Programari i equip informàtic*	1
2.6	Enquadernació de l'estudi.	1

*Part proporcional de l'amortització del programari associada al projecte

7.3. Activitats realitzades

Codi	Descripció	Parts Iguals
3.1	Anàlisi de fases realitzats	17
3.2	Experiments planta	22
3.3	Picnometries	50
3.4	Porosimetries	50
3.5	Sessions SEM	4
3.6	DSC i TGA	14

7.4. Cost unitari materials i experiments

Codi	Unitats	Preu Unitari (Euros)
2.1	Folis DIN-A4	0,01
2.2	Memòria USB	15,00
2.3	Tòner	50,00
2.4	Hores	7,00
2.5	Programari	140,00
2.6	Enquadernació	20,00

7.5. Preu Hora de Dedicació a l'Elaboració de l'Estudi

Codi	Unitats	Preu Unitari (Euros)
1.1	Hores	6,00
1.2	Hores	6,00
1.3	Hores	6,00
1.4	Hores	6,00
1.5	Hores	6,00
1.6	Hores	6,00

7.6. Preus Unitaris dels Elements Necessaris per a l'Edició de l'Estudi

Codi	Unitats	Preu Unitari (Euros)
2.1	Folis DIN-A4	0,01
2.2	Memòria USB	15,00
2.3	Tòner	50,00
2.4	Hores	7,00
2.5	Programari	140,00
2.6	Enquadernació	2,00

7.7. Preu unitari materials i experiments

Codi	Unitats	Preu Unitari (Euros)
3.1	Anàlisis de fases realitzats	13
3.2	Experiments planta	14
3.3	Picnometries	7
3.4	Porosimetries	30
3.5	Sessions SEM	22
3.6	DSC i TGA	16

7.8. Cost Dedicació per l'Elaboració de l'Estudi

Codi	Descripció	Total Unitats	Preu Unitari (Euros)	Imports (Euros)
1.1	Estudi previ del 'estat de l'art	20	6,00	120
1.2	Estudi anàlisis de fases	35	6,00	210
1.3	Realització de l'experiment	45	6,00	270
1.4	Caracterització de les mostres	50	6,00	300
1.5	Avaluació dels resultats obtinguts	50	6,00	300
1.6	Estudi valoració econòmica i conclusions	20	6,00	120
TOTAL:				1.320,00

7.9. Preus Elements Necessaris per a l'Edició de l'Estudi

Codi	Descripció	Total Unitats	Preu Unitari (Euros)	Imports (Euros)
2.1	Folis DIN-A4	500	0,01	5
2.2	Memòria USB	1	15,00	15
2.3	Tòner	1	50,00	50
2.4	Hores	100	7,00	700
2.5	Programari	1	140,00	140
2.6	Enquadernació	1	2,00	2
TOTAL:				912,00

7.10. Preu unitari materials i experiments

Codi	Descripció	Total Unitats	Preu Unitari (Euros)	Imports (Euros)
3.1	Anàlisis de fases realitzats	17	13	221
3.2	Experiments planta	22	14	308
3.3	Picnometries	50	7	350
3.4	Porosimetries	50	30	1500
3.5	Sessions SEM	4	22	88
3.6	DSC i TGA	14	16	224
TOTAL:				2.691,00

7.11. Pressupost Global

Total Dedicació 1.320,00 Euros
Total Edició 912,00 Euros
Total Materials i experiments 2691,00Euros

TOTAL ESTUDI **4.923,00 Euros**

8. CONCLUSIONS

- S'ha aconseguit, per primera vegada, preparar àcid polilàctic, P_{DL}LA, porós mitjançant l'ús de freó R134a comprimit, amb una potencial aplicació en enginyeria tissular. La utilització de freó R134 comprimit aporta avantatges importants respecte a la utilització de CO₂ comprimit en el processat de matrius poroses, com poden ser la disminució del cost dels equips, o la major facilitat de reutilització del fluid.
- Les matrius poroses obtingudes presenten una distribució de porus ampla i bimodal, normalment centrada al voltant de 1 µm la primera distribució i 0.5 mm la segona. La mesura de la densitat real mitjançant picnometria d'Heli mostra que en totes les mostres hi ha una certa quantitat de porus no interconnectats.
- L' anàlisi tèrmica del material de partida, realitzat mitjançant Calorimetria Diferencial d'Escombrat, DSC, mostra que el material de partida utilitzat té una estructura semi cristal·lina. Aquesta estructura es pot convertir a totalment amorfa amb pretractament tèrmic adequat, com es posa de manifest en l'apartat 5.1.3.
- Quan el material de partida és sotmès a un pretractament tèrmic no controlat (placa calefactora), conserva la part cristal·lina, el que dificulta la difusió del freó en el seu interior. Per tant, en aquest cas, la obtenció de porositat depèn de la temperatura de procés (Tw) . Si aquesta és major que la temperatura de transició vítreia del polímer (Tw>Tg), s'obtenen matrius poroses. si, al contrari, la temperatura de procés és inferior a la Tg del polímer (Tw <Tg), el P_{DL}LA obtingut no és porós. Això podria explicar-se pel fet que els cristalls d'àcid polilàctic actuen com a frens del creixement de les bombolles de freó, de manera que per obtenir expansió en les mostres amb coexistència de fase cristal·lina i amorfa cal una major temperatura per tal de disminuir la viscositat.
- Quan el material de partida és sotmès a un pretractament tèrmic controlat (forn), aquest s'amorfitza en menor o major grau en funció de la temperatura de pretractament i d'acord amb el comportament tèrmic observat per DSC.
- En les mostres de polímer totalment amorfitzades (aquelles amb pretractament en forn a 150 °C) s'observa que s'obtenen matrius poroses independentment de que la temperatura de procés, Tw, sigui major o menor que la Tg del polímer. També s'observa una major reproduïbilitat en la mida dels porus obtinguda. No obstant, les matrius poroses obtingudes per aquest mètode

mostren una estructura amb un diàmetre de porus fora del rang desitjable i amb menor interconnectivitat de porus que les matrius obtingudes a partir de material semi-cristal·lí.

- La temperatura de processat és un paràmetre d'operació important, ja que determina la viscositat del polímer, de manera que a major temperatura la viscositat del polímer disminueix, provocant una microestructura més heterogènia. És més favorable energèticament que les bombolles creixin que nuclear en nous porus.
- Durant la descompressió les posicions del dipòsit a pressió experimenten perfils de descompressió diferents, que afecten directament a la estructura final del polímer. Mitjançant l'ús de nitrogen s'ha obtingut una major homogeneïtat entre pastilles en un mateix experiment. Tot i així les pastilles queden fragilitzades i l'estructura observada en el microscopi electrònic de rastreig mostra que la microestructura no és millor que la obtinguda en pastilles on no s'ha utilitzat el nitrogen. Per tal de millorar el procés es convenient obtenir una descompressió igual per a totes les pastilles sense haver de recórrer a l'ús de nitrogen.

9. TREBALL FUTUR

Per tal de millorar la interconnectivitat dels porus en les matrius polimèriques obtingudes, seria necessari efectuar un estudi combinant la metodologia desenvolupada en aquest treball junt amb la dissolució de sal ("*salt leaching*"), la qual ha donat bons resultats en combinació amb altres tècniques d'escumat amb gasos.

L'estudi d'altres paràmetres d'operació, com ara la velocitat de despressurització, també poden aportar un major control del procés i per tant de la microestructura del material processat.

10. AGRAÏMENTS

En primer lloc agrair a la direcció del projecte a la Dra. Ventosa (ICMAB-CSIC) i la Dra. Baró la dedicació i consell que m'han aportat per la realització d'aquest treball.

També agrair al grup de nanociència molecular i materials orgànics de ICMAB-CSIC que m'ha acollit en la realització d'aquest projecte i als seus integrants per la seva disposició a ensenyar de bon grat el funcionament dels diferents equips utilitzats en aquest projecte i el assessorament que m'han donat en tot moment.

11. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Hollister, S.J. *Scaffold design amb Manufacturing: from concept to clinic*, Adv. Matter. 2009,21.
- ² Mather, M.L.; Morgan, S.P.; White, L.J.; Tai, H.; Kockenberger, W. Howdle S.M. Shakesheff K.M. Crowe, J.A.; *Image-based characterization of foamed polymeric tissue scaffolds*, Biomed. Mater., 2008.
- ³ Planell, J.A. *Els biomaterials: una millora a la Salut i la qualitat de vida*, Centre de recerca en enginyeria biomèdica (CREB).
- ⁴ Rezwan, K. et al. *Biodegradable amb bioactive porous polimer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engeneering*. Biomaterials, 2006,27.
- ⁵ Iqbal Sabir, M.; Xu, X.; Li L.; *A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications*. J Mater Sci., 2009, 44.
- ⁶ <http://www.cbu.edu> consultat el dia 6/06/2010
- ⁷ Thiering, R.; Dehghani, F.; Foster, N.R.; xxxxxxxxxxxx. J. of Supercritical Fluids, 2001,21.
- ⁸ Davies, O.R.; Lewis, A.L.; Whitaker, M.J.; Tai, H.; Shakesheff, K.M.; Howdle, S.M.; *Application of supercritical CO₂ in the fabrication of polymer systems for drug delivery and tissue engineering*. Adv. Drug delivery reviews, 2008,60.
- ⁹ Beckman, E.J.; *Supercritical and near-critical CO₂ in greenchemical synthesis and processing*. J. of supercritical fluids, 2004, 28.
- ¹⁰ Gimeno, M.; Ventosa, N.; Sala, S.; i Veciana, J.; *Use of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)-expanded liquids as solvent media for ecoefficient particle design with the DELOS Crystallization process*. Crystal Growth&design, 2006, vol.6, núm.1.
- ¹¹ Quantachrome Instruments; *Operation manual for Ultrapycnometer 1200e*. Quantachrome Instruments, 2009.
- ¹² Webb, P.A.; *An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data*. Micromeritics instruments corp., 2001.
- ¹³ Selvam, S.; et Al.; *Microporous poly(L-Lactic Acid) membranes fabricated by polyethylene glycol solvent-cast/particulate leaching technique*. Tissue engineering, 2009, 15, núm. 3.
- ¹⁴ <http://www.fecsa.es/recursos/informacion/sobre electricidad/version31.pdf> consultat el dia 7/05/2010